



F. Vos

KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN
FACULTEIT TOEGEPASTE WETENSCHAPPEN
DEPARTEMENT METAALKUNDE EN
TOEGEPASTE MATERIAALKUNDE
W. de Croylaan 2 – 3001 Heverlee

PLASMASPUITEN VAN ZELFSMERENDE DEKLAGEN MET VASTE SMEERMIDDELEN

Promotoren

Prof. Dr. ir. L. Delaey

Prof. ir. M. De Bonte

Proefschrift ingediend tot het
behalen van het doctoraat in
de toegepaste wetenschappen
door

Frans VOS



KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN
FACULTEIT TOEGEPASTE WETENSCHAPPEN
DEPARTEMENT METAALKUNDE EN
TOEGEPASTE MATERIAALKUNDE
W. de Croylaan 2 – 3001 Heverlee

PLASMASPUITEN VAN ZELFSMERENDE DEKLAGEN MET VASTE SMEERMIDDELEN

Examencommissie:

Voorzitter Prof. Dr. ir. R. Govaerts
Prof. Dr. ir. L. Delaey (promotor)
Prof. ir. M. De Bonte (promotor)
Prof. Dr. ir. A. Magnée (CRM Luik)
Prof. Dr. ir. K. Ostyn (Clusta)
Prof. Dr. ir. J.P. Celis
Prof. Dr. ir. L. Froyen

Proefschrift ingediend tot het
behalen van het doctoraat in
de toegepaste wetenschappen
door

Frans VOS

© *Katholieke Universiteit Leuven – Faculteit Toegepaste Wetenschappen*
Arenbergkasteel, 3001 Heverlee (Belgium)

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/ of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm, elektronisch of welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced by print, microfilm or any other means without written permission of the publisher.

D/1999/7515/19

ISBN 90-5682-188-1

**Het ultieme *smeermiddel*
om geestelijke *slijtage*
te *vermijden*
is de geest
te *onderhouden*.**

F. Vos

Met dank aan mijn ouders

Voorwoord

‘Een levenswerk’ zegt de ene; ‘een toppunt van wetenschappelijke creativiteit’ beweert de andere. Wat er ook van zij, het kan niet worden ontkend dat ik de realisatie van dit doctoraat als beiden heb ervaren. Onder de bezielende en motiverende leiding van mijn promotoren, prof. L. Delaey en prof. M. De Bonte, mocht ik kennismaken met de gevarieerde en boeiende wereld van de doctorandus. Ik wens hen beide dan ook van harte te danken voor die vele jaren van steun, bereidwilligheid en geestdrift. Mijn dank gaat eveneens uit naar mijn assessoren. In de eerste plaats naar prof. L. Froyen die, alhoewel niet officieel, dan toch officieus als mijn derde promotor mag worden bestempeld. Zijn kalmte en diplomatische en wetenschappelijke gaven hebben mij op vele momenten aanzienlijk vooruit geholpen. Prof. J.P. Celis dank ik voor de vruchtbare discussies en het nauwgezet nalezen van mijn manuscript. Ook de andere leden van de jury, prof. A. Magnée, prof. K. Ostyn en prof. R. Govaerts wens ik te danken voor hun bereidwilligheid om dit doctoraat kritisch door te nemen en te evalueren.

‘Het Vlaams Instituut voor de bevordering van het Wetenschappelijk en Technologisch onderzoek in de industrie (IWT)’ wens ik te danken voor de financiële ondersteuning in de vorm van een specialisatiebeurs. Het *‘Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek (FWO)’* voorzag in een onderzoeksbeurs.

De realisatie van dit doctoraat was evenmin mogelijk geweest indien binnen het departement MTM niet een bekwame technische equipe had klaargestaan om aan al mijn praktische grieven tegemoet te komen. Ing. B. Pelgrims verdient hierbij een extra grote ‘dank u wel’. Zonder zijn bekwaamheid was het plasmaspuiten een ware nachtmerrie geweest. De vele uren ondersteuning en zijn ononderbroken beschikbaarheid en interesse hebben in hoge mate bijgedragen aan de verwezenlijking van dit doctoraat. Ir. D. Van Beselaere wens ik te danken voor de aangename samenwerking die we ter gelegenheid van zijn eindwerkstudie mochten ervaren. De vele collega-assistenten dank ik voor de leuke werksfeer en een hoop ambiance. Mijn bijzondere dank gaat hierbij uit naar ir. L. Van Vugt, voor de aangename en opbeurende sfeer die zij in en buiten ons bureel uitstraalde.

Vervolgens is een supergrote ‘dank u wel’ bestemd voor mijn familie. Liefste ouders, dank u voor de geboden kansen; dankzij jullie continue steun heb ik het uiteindelijk gehaald. Hilde en Troy, Mik en Roger, Geertrui en Willy, dank u voor de interesse en de vele rustgevende gesprekken. Tim, Kris, Thomas, Floris, Tobias, Dagmar, Inge en Lien, dank u voor jullie gelach, jullie spel en jullie nieuwsgierigheid; jullie beseffen het waarschijnlijk niet, maar jullie waren en zijn mijn grootste ontspanning.

Tenslotte nog een vraagje: Hebt u ook zo een ‘echte’ vriend die er altijd is wanneer je hem nodig hebt, zowel op de fijne als de slechte dagen; een vriend die steeds in je heeft geloofd en zo al je lasten helpt dragen? Dank u Peter, voor de vriendschap van toen, van nu en hopelijk nog voor vele jaren; aan jou is dit levenswerk opgedragen.

Samenvatting

De ontwikkeling van '*Plasmagespoten zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen*' vormt een antwoord op de toenemende industriële vraag naar alternatieven voor het gebruik van klassieke minerale of organische smeeroliën. Vaste smeermiddelen bezitten een betere stabiliteit bij hoge temperaturen en lage drukken en zijn ook na een langdurige stilstand onmiddellijk operationeel. Een homogene dispersie van vaste smeermiddeldeeltes in een harder matrixmateriaal garandeert hierbij de permanente aanvoer van het smeermiddel naar het aan wrijving en slijtage onderhevige deklaagoppervlak. Hierdoor wordt een verlengde functionaliteit van de gesmeerde component bekomen. Op basis van deze beschouwingen worden eerst de doelstellingen van het doctoraat geduid. Vervolgens wordt de techniek van het plasmaspuiten toegelicht en wordt de functie en de werking van vaste smeermiddelen en hun aanwending in zelfsmerende deklagen uitgebreid gedocumenteerd.

Daarna wordt dieper ingegaan op een originele productiemethode die toelaat om op een doeltreffende en efficiënte wijze deze deklagen te bekomen. In essentie bestaat de methode uit een agglomeratie van de poedervormige grondstoffen, i.e. het matrixmateriaal en het vaste smeermiddel, gevolgd door het plasmaspuiten van de resulterende agglomeraten. Er werd eveneens een methode ontwikkeld om de verbanden tussen de productieparameters en de structurele en tribologische eigenschappen van deze deklagen te optimaliseren.

Deze productie- en optimalisatiemethodes worden experimenteel geverifieerd op basis van het keramische $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ en de metallische Ni20Cr-CaF_2 en Ni20Cr-BN systemen, waarbij CaF_2 en hexagonaal BN de vaste smeermiddelen voor smering bij hoge temperatuur (400°C) uitmaken. Voor de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ deklagen wordt een homogene smeermiddelverdeling bekomen via de sinter-en-breek agglomeratiemethode. Een echte zelfsmering, nl. een aanvoer naar en de uitspreiding van het smeermiddel aan de te smeren oppervlakken, wordt hier echter niet waargenomen. Er zal worden aangetoond dat dit te wijten is aan een onverwachte tribochemische omzetting van het CaF_2 aan het oppervlak van het sleetspoor. Voor de Ni20Cr -smeermiddel deklagen wordt een homogene smeermiddelverdeling bekomen via het mechanisch legeren van de basiscomponenten. Bij 400°C wordt, zowel voor de Ni20Cr-CaF_2 als de Ni20Cr-BN lagen, een substantiële zelfsmering bekomen. De additie van 10 vol.% CaF_2 of 15 vol.% BN laat toe om de wrijving van Ni20Cr lagen te reduceren met 40%. De slijtage wordt hierdoor met 60% verminderd. De tijdens dit doctoraat bestudeerde Ni20Cr-CaF_2 en Ni20Cr-BN deklagen voldoen dan ook aan alle tribologische criteria om als zelfsmereend materiaal voor industriële hoge-temperatuurtoepassingen in aanmerking te komen. De terzake geformuleerde productierichtlijnen, voortspruitende uit de voormelde optimalisatieprocedure, worden hierbij als startpunt voor een verdere ontwikkeling van de '*plasmagespoten zelfsmerende Ni20Cr-CaF_2 en Ni20Cr-BN lagen*' voorgesteld.

Abstract

The development of '*plasma sprayed self-lubricating coatings with solid lubricants*' is an answer to industry's increasing demand for alternatives to oil lubricated systems. Solid lubricants offer an improved high temperature and low pressure resistance and an immediate performance after a long out-of-service period. A homogeneous dispersion of solid lubricant particles in a wear resistant material guarantees a long-term service of the lubricated component due to a continuous release of the lubricant and a lubricious film formation at the surface. In a first part of this doctoral thesis the research objectives are highlighted and the plasma spraying technique is discussed. Furthermore the performance of solid lubricants is thoroughly discussed along with their use and performance in self-lubricating coatings.

Subsequently a production method is developed which allows to obtain these coatings in an adequate and efficient manner. Basically this method consists of a preliminary agglomeration of the raw materials, followed by the deposition of the agglomerates using plasma spraying. Along with this production method a procedure is developed which allows to determine and optimise the relations between the production parameters and the structural and tribological properties of the coatings.

The production method and optimisation procedure are verified using Cr_2O_3 - CaF_2 , Ni_20Cr - CaF_2 and Ni_20Cr -BN combinations, in which CaF_2 or hexagonal BN are solid lubricants suitable for high temperature lubrication (400°C). A homogeneous dispersion of CaF_2 particles in the Cr_2O_3 matrix is obtained by means of a modified sinter-and-break method. Nevertheless, for these coatings no real self-lubrication is obtained, meaning that no lubricious film formation at the surface can be noticed. An unexpected tribochemically induced transition of CaF_2 is proven to be responsible for this anomaly. For the Ni_20Cr -lubricant coatings a homogeneous dispersion of solid lubricant particles is obtained by means of mechanical alloying. At 400°C both combinations show a real self-lubrication. Addition of 10 vol.% CaF_2 or 15 vol.% BN allows to reduce the friction of Ni_20Cr based coatings by 40 %, while wear is reduced by 60 %. The Ni_20Cr - CaF_2 and Ni_20Cr -BN coatings possess all the required tribological properties in order to be selected as materials suitable for industrial high-temperature-applications. The directives formulated towards the production of these coatings and originating from the above mentioned optimisation procedure, are presented as a basis for further development of '*plasma sprayed self-lubricating Ni_20Cr - CaF_2 and Ni_20Cr -BN coatings*'.

Lijst van afkortingen en symbolen

Afkortingen

AES	Auger ElektronenSpectroscopie
AFM	atomaire krachtmicroscop (Atomic Force Microscopy)
AJ	Alexeyev-Jahanmir
APS	Atmosferisch PlasmaSputten (<i>Atmospheric Plasma Spraying</i>)
ASM	American Society of Materials engineers
BS	BackScattered (BS-REM)
CP	Combustion Powder spraying
CVD	Chemical Vapor Deposition
CW	Combustion Wire spraying
DC	gelijkstroom (<i>Direct Current</i>)
DG	detonatiesputten (<i>D-Gun</i>)
DLC	diamantachtige deklagen (<i>Diamond Like Coatings</i>)
DS	elektrisch DraadSputten
DTA	Differentiële Thermische Analyse
EDS	Energie Dispersieve Spectroscopie
EN	Europese Norm
EPD	Elektromagnetische PoederDepositie
HEPS	Hoog-Energetisch PlasmaSputten
HIP	Heet Isostatisch Persen
HVAF	High Velocity Air Fuel sputten
HVFS	High Velocity Flame Spraying
HVIF	High Velocity Impact Fusion sputten
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel sputten
HVOLF	High Velocity OxyLiquid Fuel sputten
ICP	inductief gekoppeld plasmasputten (<i>Inductively Coupled Plasma</i>)
IPS	Inert PlasmaSputten
ISO	International Organization for Standardization
IWT	Vlaams Instituut voor de bevordering van het Wetenschappelijk en Technologisch onderzoek in de industrie
KT	KamerTemperatuur
LTE	Lokaal Thermodynamisch Evenwicht
LOM	optische lichtmicroscopie (<i>Light Optical Microcopy</i>)
MA	mechanisch legeren (<i>Mechanical Alloying</i>)
MAS	Magnesium-Alumino-Silicaat
MMC	Metaal-Matrix Composiet
MTM	Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NCC	keramisch verstevigde nikkeldeklaag (<i>Nickel Ceramic Coating</i>)
NSXY	codering van de tribologisch geteste Ni20Cr-smeermiddel deklagen (N: Ni20Cr, S: aard van het smeermiddel, XY: initiële smeermiddel-concentratie voor agglomeratie (C_s^i))
OWPS	Onder Water PlasmaSputten (<i>UPS: Under Water Plasma Spraying</i>)
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition
PCA	Proces Controlerende Additieven

PM	PoederMetallurgie
PROTAL	<i>PROjection Thermique Assistée par Laser</i>
PS	PlasmaSputten
PVA	PolyVinylAlcohol
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
REM	Raster ElektronenMicroscopie (<i>SEM: Scanning Electron Microscopy</i>)
RH	relatieve vochtigheid (<i>Relative Humidity</i>)
RVS	RoestVast staal
SEB	Sinter-En-Breek
SPR	code voor gesproeidroogde agglomeraten of daarop gebaseerde deklagen
SPS	Suspensie-PlasmaSputten
TBC	thermische barrière deklaag (<i>Thermal Barrier Coating</i>)
TL	TegenLichaam
VD	Vlamsputten met een Draadvormige voeding (<i>CW: Combustion Wire</i>)
VP	Vlamsputten met een Poedervormige voeding (<i>CP: Combustion Powder</i>)
VPS	plasmasputten in vacuüm (<i>Vacuum Plasma Spraying</i>)
XPS	Röntgen foto-elektron spectroscopie (<i>X-ray Photo electron Spectroscopy</i>)
XRD	Röntgendiffractie (<i>X-Ray Diffraction</i>)
XRF	Röntgenfluorescentie (<i>X-Ray Fluorescence</i>)

Symbolen

α	parameter die de drukafhankelijkheid van de afschuifsterkte S weergeeft
β	fractie van een oppervlak dat niet door smeermiddel wordt bedekt
δS_v	verschil in verdampingssnelheid (m^3/s)
ϕ	volume fractie van de deeltjes in een suspensie
ϕ_c	maximaal realiseerbare volume fractie van de deeltjes in een suspensie
γ	halve tophoek van een wigvormig TL (rad)
γ_{eff}	effectieve afschuifvervorming (Pa)
κ	specifieke snelheidsconstante (m^{-1})
ρ	dichtheid (g/cm^3)
ΔE_e	energiewinst van een elektron bij een elastische botsing in een plasma (eV, $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$)
ΔE_h	energiewinst van een zwaar deeltje bij elastische botsing in een plasma (eV)
Δl	lengte-interval (m)
ΔT	temperatuurverschil (K of $^{\circ}\text{C}$)
Λ	lokale dikte van een smeermiddellaag (m)
μ	wrijvingscoëfficiënt
μ_{400s}	μ bij 400°C en 40 cycli
μ_{400e}	μ bij 400°C en 10000 cycli
μ_c	schijnbare viscositeit van een suspensie (consistentie) (Pa.s)
μ_{KTs}	μ bij KT en 40 cycli
μ_{KTe}	μ bij KT en 10000 cycli
μ_l	lokale wrijvingscoëfficiënt
μ_m	viscositeit van het suspensiemiddel (Pa.s)
μ_s	lokale wrijvingscoëfficiënt van een smeermiddel met het TL

ν	vervormingsverstevingcoëfficiënt
σ_s	treksterkte (Pa)
τ_m	afschuifsterkte van het matrixmateriaal in een zelfsmarend materiaal (Pa)
τ_s	afschuifsterkte van het vaste smeermiddel in een zelfsmarend materiaal (Pa)
a	breedte van een smeermiddelgebied aan het oppervlak van een zelfsmarend materiaal in de bewegingsrichting van het TL (m)
a^* , a^{**} en a^{***}	kritische breedtes van een smeermiddelgebied (m)
$a()$	activiteit van de respectievelijke component
A , A_x	oppervlakte (x staat voor een geheel getal) (m^2)
A_r	amplitude van een reciprocerende slag (μm)
A_{sv}	specifieke oppervlakte van een poeder (m^{-1})
AF	geagglomereerde fractie (%)
AF_F	geagglomereerde fluoridefractie (%)
AF_O	geagglomereerde oxidefractie (%)
B	constante
c	aantal doorlopen cycli
C	constante
C_s^a	concentratie van het smeermiddel in de agglomeraten (vol.%)
C_s^d	concentratie van het smeermiddel in de deklagen (vol.%)
C_s^i	concentratie van het smeermiddel in het initiële poedermengsel voor agglomeratie (vol.%)
C_s^i	concentratie van het smeermiddel in een deklaag volgens meting i (vol.%)
dn_{Ei}	aantal deeltjes van soort i met een energie tussen E_i en $E_i + dE_i$
dT/dt	opwarm- en afkoelsnelheden ($^{\circ}C/min$)
D_d	draaggasdebiet (l/min)
D_p	debiet van het primair plasmagas (l/min)
D_{p50}	mediaan van de korrelgrootteverdeling (m)
D_s	debiet van het secundair plasmagas (l/min)
D_t	totaal plasmagasdebiet (l/min)
D_v	poederdebiet (g/min)
E	energie (J)
E_A	activatie-energie (J/mol)
E_i	energie van een deeltje van soort i (eV)
E_s	energie die aan een thermisch spuitsysteem moet worden toegevoegd om het gevoede materiaal te kunnen smelten (kW/kg)
f	frequentie ($Hz = s^{-1}$)
F	frequentiefactor (s^{-1})
F_m	wrijvingskracht die het matrixmateriaal van een zelfsmarend oppervlak ervaart (fractie β van het totale oppervlak) (N)
F_p	ploegterm (kracht die moet worden ontwikkeld om eventuele oneffenheden van het hardste oppervlak doorheen het zachte oppervlak te sleuren (ploegen)) (N)
F_s	wrijvingskracht die de vaste smeerstof op een zelfsmarend oppervlak ervaart (fractie $1-\beta$ van het totale oppervlak) (N)
F_w , F_x	wrijvingskracht (x staat voor een geheel getal) (N)
gem.	gemiddelde
g_x	gemiddelde korrelgrootte van poeder x (μm)

h	penetratiediepte van het TL in een smeermiddellaag en/of het zelfsmurende materiaal (m)
h^* , h^{**} en h^{***}	kritische penetratiedieptes (m)
H	maximale diepte van de plastische zone in een smeermiddellaag en/of het zelfsmurende materiaal (m)
i	getal gaande van 1 tot en met N
I	stroom (A)
k	de Boltzmann constante (1.38×10^{-23} J/K)
K	evenwichtsconstante van een reactie
L	normaalbelasting (N)
m_e	massa van een elektron (9.11×10^{-31} kg)
m_H	massa van het waterstofatoom (1.66×10^{-27} kg)
m_i	massa van een deeltje van soort i
M_d	mate van distributie (<i>degree of distribution</i>)
n	exponent
n_i	aantal deeltjes van soort i
N	aantal
p	omgevingsdruk (Pa of atm., 1 atm. = 1.013×10^5 pa)
por.	porositeit van een deklaag (vol.%)
P	gemiddelde contactdruk (Pa)
P_{F2}	partieeldruk van fluor (Pa)
$P_{l,s}$	contactdruk op het smeermiddel (Pa)
P_{O2}	partieeldruk van zuurstof (Pa)
P_s	contactdruk bij substraat-substraat contact (Pa)
r	kromtestraal van een bocht (mm)
R	de specifieke gasconstante (8.314 J/mol K)
R_a	gemiddelde ruwheid van oppervlakken (μm)
s	afschuifsterkte van een grensvlak (Pa)
s_0	afschuifsterkte van een grensvlak bij $P = 0$ (limietgeval) (Pa)
s_d	standaarddeviatie
s_l , s_1	afschuifsterkte van een smeermiddellaag (Pa)
s_s , s_2	afschuifsterkte van een substraat-substraat contact, waarbij voor dit doctoraat wordt verondersteld dat het substraat een hogere hardheid vertoont dan het smeermiddel (Pa)
S	specifieke slijtagesnelheid ($\text{mm}^3/\text{Nm} = \mu\text{m}^3/\text{Nmm}$)
S_v	slijtagevolume (m^3)
t	tijd (s)
T	temperatuur (K of $^{\circ}\text{C}$)
T_b	kooktemperatuur ($^{\circ}\text{C}$)
T_e	temperatuur van de elektronen in een plasma (K)
T_h	temperatuur van de zware deeltjes in een plasma (K)
T_i	temperatuur van een deeltje van soort i (K)
T_k	kritisch temperatuurniveau waarboven een reactie zal optreden ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	smelttemperatuur ($^{\circ}\text{C}$)
T_p	maximale temperatuur in een plasma of een andere warmtebron ($^{\circ}\text{C}$)
T_s	sintertemperatuur ($^{\circ}\text{C}$)
T_{sub}	substraattemperatuur (te meten aan het bespoten oppervlak) (K of $^{\circ}\text{C}$)
T_t	transitietemperatuur (K of $^{\circ}\text{C}$)

v	impactsnelheid (m/s)
v_i	snelheid van een deeltje van soort i (m/s)
v_x	translatiesnelheid van een xy tafel in de x-richting (mm/s)
v_y	translatiesnelheid van een xy tafel in de y-richting (mm/s)
V	tangentiële snelheid van het tegenlichaam (bij $V = 0$ voor de andere wrijvingspartner) (m/s)
W	vermogen (kW)
xyz	assensysteem
Z	spuitafstand (mm)

Inhoudstafel

<i>Voorwoord</i>	<i>i</i>
<i>Samenvatting</i>	<i>ii</i>
<i>Abstract</i>	<i>iii</i>
<i>Lijst van afkortingen en symbolen</i>	<i>iv</i>
<i>Inhoudstafel</i>	<i>ix</i>
1. <i>Inleiding</i>	1
1.1. Van wrijving naar zelfsmerende materialen: definities	2
1.2. Voorbeelden als smaakmakers	4
1.3. Doelstellingen van het onderzoek	5
1.4. Van situering tot conclusies	6
‘Cursief’*	7
2. <i>Thermisch spuiten van deklagen</i>	8
2.1. Definiëring en situering van het begrip ‘Thermisch spuiten’	8
2.1.1. Een nieuwe definitie	8
2.1.2. Kwaliteit in relatie tot functionaliteit	10
2.1.3. Een vergelijking met andere oppervlaktebehandelingstechnieken	11
2.1.4. De familie “Thermisch Spuiten”	13
‘Cursief’	15
2.2. Plasmaspuiten	16
2.2.1. Wat is een plasma?	16
2.2.2. Plasmaspuiten door elektrische ionisatie van gassen	18
2.2.2.1. Definiëring	18
2.2.2.2. Plasmaspuiten opgedeeld in drie deelaspecten	18
2.2.2.3. De invloed van de omgeving	25
2.2.3. Andere plasmatoortsen	28
2.2.4. Het intern plasmaspuitproces	29
‘Cursief’	30
2.3. Besluit	31
3. <i>Zelfsmerende materialen: een langer leven</i>	32
3.1. De aard en het gebruik van vaste smeermiddelen	32
3.1.1. Vaste smeermiddelen: algemene basisprincipes	32
3.1.1.1. Definiëring	32
3.1.1.2. De inherente materiaaleigenschappen van vaste smeermiddelen	34
3.1.1.3. Het systeemconcept	37
3.1.2. Een vergelijking met de andere smeermiddelen	43
3.1.3. Vaste smeermiddelen geclassificeerd: van omslachtigheid naar eenduidigheid	45
3.1.4. De classificatie van smeermiddelen herzien	48

* De term ‘Cursief’ verwijst naar tussentijdse samenvattingen van de in dat deel besproken informatie (meer uitleg wordt gegeven bij het einde van de inleiding).

3.1.5.	Hexagonaal BN en CaF ₂ als vast smeermiddel	49
3.1.5.1.	Hexagonaal BN als structureel vast smeermiddel	49
3.1.5.2.	CaF ₂ als mechanisch vast smeermiddel	51
	<i>'Cursief'</i>	55
3.2.	Zelfsmerende materialen met vaste smeermiddelen	56
3.2.1.	Motivatie voor de ontwikkeling van zelfsmerende materialen	56
3.2.2.	Vorming van een smeermiddellaag bij zelfsmerende materialen	58
3.2.2.1.	Het Alexeyev-Jahanmir model	58
3.2.2.2.	Kritische bemerkingen bij het 'Alexeyev-Jahanmir (AJ)' model	62
3.2.3.	Slijtage van zelfsmerende materialen	64
3.2.4.	Zelfsmerende componenten versus zelfsmerende deklagen	66
3.2.5.	Smering en slijtage bij 'thermisch gespoten zelfsmerende deklagen'	66
3.2.5.1.	Structurele en mechanische effecten	67
3.2.5.2.	Concrete voorbeelden van thermisch gespoten zelfsmerende deklagen	68
	<i>'Cursief'</i>	71
3.3.	Besluit	72
4.	<i>Productie en optimalisatie van zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen</i>	73
4.1.	Het productieproces: agglomeratie en plasmaspuiten	73
	<i>'Cursief'</i>	76
4.2.	Iteratieve optimalisatie van de relatie tussen de productieparameters en de deklaageigenschappen	77
	<i>'Cursief'</i>	80
4.3.	Besluit	81
5.	<i>Productie en eigenschappen van Cr₂O₃-CaF₂ deklagen</i>	82
5.1.	Materiaalkeuze	82
5.1.1.	Motivatie	82
5.1.2.	De experimenteel aangewende grondstoffen	85
	<i>'Cursief'</i>	86
5.2.	Agglomeratie: sproeidrogen versus de sinter-en-breek methode	87
5.2.1.	Sproeidrogen: Fysische interacties in de hoofdrol	87
5.2.1.1.	De methode in een notendop	87
5.2.1.2.	Concentraties en korrelgroottes worden experimentele drijfveren	88
5.2.1.3.	Deeltjes op zoek naar een geagglomereerde positie	90
5.2.1.4.	De mechanische instabiliteit als spelbreker	95
5.2.2.	Op zoek naar een mechanisch stabiel agglomeraat	95

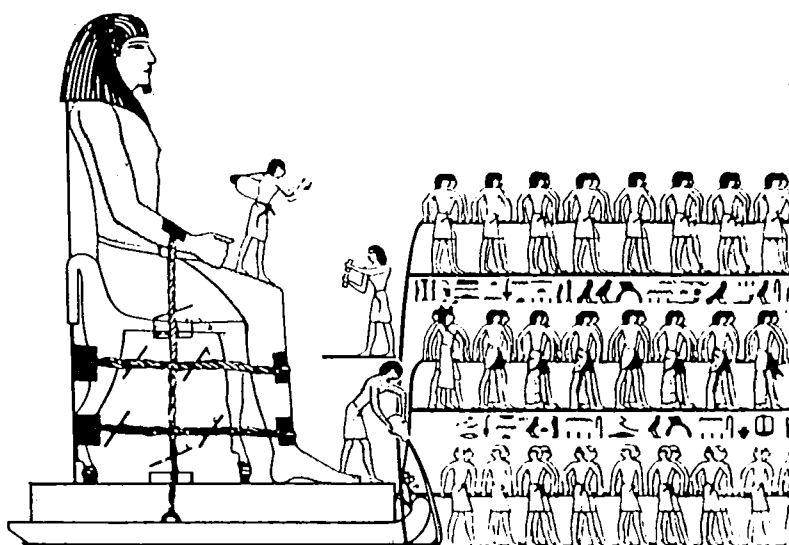
5.2.3. De sinter-en-breek methode:	
chemische processen naar de voorgrond	96
5.2.3.1. de sinterparameters	96
5.2.3.2. Cr_2O_3 en CaF_2 in een driehoeksverhouding	98
5.2.3.3. Verankering en minimaal smeermiddelverlies	105
<i>'Cursief'</i>	106
5.3. Deklagen ontstaan uit agglomeraten	107
5.3.1. Plasmaspuiten op een solide onderbouw	107
5.3.2. Cr_2O_3 als startpunt	107
5.3.3. Agglomeraten gedragen door een set spuitparameters	109
5.3.4. Een collage van structuren	111
5.3.4.1. Enkel met SEB is er homogeniteit	111
5.3.4.2. Geoptimaliseerde waarden voor de spuitparameters	114
5.3.5. Een selectie in functie van de tribologische testen	119
<i>'Cursief'</i>	119
5.4. Wrijving en slijtage van Cr_2O_3 - CaF_2 lagen	120
5.4.1. In een reciprocerende beweging	120
5.4.2. Het systeemconcept in concrete vorm	122
5.4.3. De tribologische eigenschappen op een rijtje	124
5.4.4. Een tribochemische reactie als kink in de kabel	129
5.4.5. De smeermiddelverdeling op het voorplan	134
<i>'Cursief'</i>	138
5.5. Verbanden tussen de productie en de eigenschappen van plasmagespoten Cr_2O_3 - CaF_2 lagen	139
6. Productie en eigenschappen van zelfsmurende Ni20Cr-CaF_2 en Ni20Cr-BN deklagen	142
6.1. Materiaalkeuze	142
6.1.1. Resistentie en compatibiliteit	142
6.1.2. De grondstoffen	144
<i>'Cursief'</i>	145
6.2. Agglomeratie: mechanisch legeren	146
6.2.1. Een morfologische en microstructurele evolutie	146
6.2.2. Morfologie en vervormingsenergie als visitekaartje voor het plasmaspuiten	147
6.2.3. Smeermiddelen als proces controlerende additieven	148
6.2.4. Agglomeratie in grote volumes	152
<i>'Cursief'</i>	153
6.3. Agglomeraten worden deklagen	154
6.3.1. De prehistorie	154
6.3.2. Ni20Cr lagen tonen de weg	154
6.3.3. Een multifasige lamellaire wereld	155
<i>'Cursief'</i>	158

6.4.	Zelfsmerende Ni20Cr-smeermiddel lagen	159
6.4.1.	In het systeemconcept gekaderd	159
6.4.2.	Wrijving en slijtage leveren het bewijs	160
6.4.3.	Zelfsmering naar de letter en de geest	164
6.4.4.	Verklaring verschuldigd	171
	<i>'Cursief'</i>	177
6.5.	Zelfsmerende Ni20Cr-CaF ₂ en Ni20Cr-BN lagen: iteratie leidt tot verbanden en richtlijnen	178
7.	<i>Algemeen besluit</i>	180
7.1.	Onderzoeksfilosofie en resultaten	180
7.2.	Uitdagingen voor de toekomst	184
	<i>Referenties</i>	186
	<i>Appendix I</i>	
I.a	<i>Definiëring en vergelijking van de thermisch spuittechnieken</i>	<i>I.1</i>
I.b	<i>De varianten van het plasmaspuiten</i>	<i>I.14</i>
	<i>Appendix II</i>	
	<i>Overzicht van de gemiddelde wrijvingscoëfficiënten en hun standaarddeviatie</i>	<i>II.1</i>

1. Inleiding

Zij is ongetwijfeld één van de oudst gekende verschijnselen ter wereld. Enerzijds is aan haar de bevolking van de aarde door amfibieën, reptielen en uiteindelijk het ontstaan van het mensdom te danken. De mens creëerde op zijn beurt vuur dankzij dit wonderlijke verschijnsel en de muze gebruikte ze om via allerhande muziek-instrumenten het hart van de mens te vergenoegen. Anderzijds is dankzij haar al veel energie verloren gegaan, soms ten koste van harde menselijke arbeid, en is zand een geïntegreerd deel van ons universum geworden. De Egyptische slaven konden er van meespreken: *wrijving* betekende de dood van velen. Sinds de oertijd achtervolgen de nadelige gevolgen van wrijving het menselijke verstand, maar het verstand kwam met oplossingen. Eén van die oplossingen was op zijn beurt het heil van vele andere Egyptische slaven. Zo getuigen eeuwenoude Egyptische afbeeldingen ervan hoe hij een gedeelte van de vereiste energie om Farao's beelden op hun plaats te krijgen, overnam (figuur 1.1): vooraan de slede giet een slaaf de inhoud van een kruik tussen de grond en de slede in; *smering* was er het gevolg van. Volgens sommigen was het water, volgens anderen iets olieachtig, maar hoe dan ook, de wrijving verminderde en Farao geraakte sneller en met minder arbeid op zijn plaats.

Ook in onze moderne samenleving blijven wrijving en haar gevolgen, i.e. *slijtage* en warmtedissipatie, verschijnselen die in aanzienlijke mate onze technische en economische vooruitgang beïnvloeden. Ondanks de ontdekking van het wiel, de ontwikkeling van allerhande smeermiddelen en andere technische hoogstandjes, zijn wrijving en slijtage nog steeds verantwoordelijk voor een aanzienlijk gedeelte van de wereldwijde energie- en materiaalverliezen en vormen ze bijgevolg een enorme economische verliespost. De zoektocht naar wrijving- en slijtagereducerende producten en/of technieken zal gedurende nog verschillende decennia een permanente bezorgdheid blijven. Hopelijk kan de in dit doctoraat voorgestelde bijdrage aan deze zoektocht, i.e. de ontwikkeling en analyse van '*plasmagespoten zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen*' een klein lichtpunt zijn in het immense wrijving- en slijtageheelal dat nog moet worden doorgrond.



Figuur 1.1: *Smering in historische tijden: vooraan de slede giet een slaaf een smeermiddel tussen de grond en de slede in [92SINa].*

1.1. Van wrijving naar zelfsmurende materialen: definities

Vanuit een wetenschappelijk oogpunt kunnen wrijving en slijtage als volgt worden gedefinieerd:

- ◇ *Wrijving* kan worden omschreven als “*de weerstand tegen beweging*” [78CZI]. Dit behelst dus niet enkel de gekende wrijving tussen twee vaste oppervlakken; wrijving treedt op daar waar twee oppervlakken tegen elkaar bewegen, onafhankelijk van de aggregatietoestand waarin beide oppervlakken verkeren (Gas-gas wrijving is dus evenzeer mogelijk, bv. in laminaire stromingen).
- ◇ *Slijtage* is de “*schade die aan het oppervlak van een vaste stof wordt toegebracht door een relatieve beweging van dat oppervlak ten opzichte van een in contact zijnde substantie of substanties. De schade behelst meestal het progressief verlies van materiaal uit het oppervlak*” [97BLA, 93AST].

De term “substantie” kan verschillende media in verschillende vormen behelzen. De oppervlakken van een bulkcomponent, van een zandkorreltje of van een waterdruppel kunnen als “substantie” worden geïnterpreteerd. Afhankelijk van de aard van de interagerende substantie en haar relatieve snelheid ten opzichte van het andere oppervlak, kunnen dan ook verschillende vormen van slijtage worden onderkend. Abrasieve, adhesieve en glijdingsslijtage, corrosieve en oxidatieve slijtage, erosie en cavitatie vormen slechts een beperkte selectie uit de verschillende slijtagevormen die kunnen optreden [92ASM].

Onafhankelijk van de aard van de schade berokkenende substantie, wordt *slijtage veroorzaakt door* energiedissipatie. Deze energie wordt door wrijving overgedragen van de voormelde ‘substantie’ naar de andere wrijvingspartner, waarbij beide partners aan slijtage zullen onderhevig zijn [92TAB]. De energie wordt gedeeltelijk in de oppervlakken gedissipeerd in de vorm van plastische vervorming, scheurinitiatie en -propagatie, met andere woorden: slijtage. Een ander gedeelte van deze energie wordt via atomaire trillingen in de vorm van warmte naar de omgeving en de materialen afgevoerd. Deze warmte kan op haar beurt processen induceren die de slijtage bijkomend in de hand werken (oxidatie, corrosie, ...) enz. Reductie van de wrijving zal dus toelaten om zowel de warmtedissipatie als de slijtage te beperken. Zoals in het voorgaande reeds werd aangegeven, is het gebruik van smeermiddelen tussen de aan wrijving onderhevige oppervlakken de oudst gekende en meest aangewende techniek om aan deze verzuchting tegemoet te komen.

- ◇ *Smering* wordt door Lansdown omschreven als: “*Het gebruik van een materiaal om de gemakkelijkerheid waarmee een oppervlak ten opzichte van een ander oppervlak beweegt te verbeteren; het betreffende materiaal wordt aangeduid met de term ‘smeermiddel’* [82LAN]”. Smering zal dus de wrijving tussen de twee oppervlakken reduceren en zal zodoende de slijtage en de warmtegeneratie beperken.

Verschillende klassen van smeermiddelen worden onderscheiden, waarbij de hydrodynamische, de vaste en de gasvormige smeermiddelen als de drie basisklassen naar voor worden geschoven (§ 3.1.2 en 3.1.3). Alhoewel tot nog toe de hydrodynamische smeermiddelen de meeste toepassingen kennen, mede omwille van hun hoge warmte-afvoerende capaciteiten, bestaat er vanuit de industrie een toenemende vraag naar alternatieven. De beperkte gebruikstemperatuur van hydrodynamische smeermiddelen, hun geringe stabiliteit bij lage druk en de neiging

tot verharding bij langdurige stilstand, beperken in aanzienlijke mate de ontwikkeling van producten die o.a. onder extreme condities kunnen worden aangewend. In deze zin wordt dan ook meer en meer geopteerd om over te schakelen naar het gebruik van vaste smeermiddelen die de voormelde nadelen in veel beperktere mate of helemaal niet vertonen. Vaste smeermiddelen worden dan als laag op de te smeren oppervlakken aangebracht en kunnen hun karakteristieke smerende werking vervullen. Dergelijke lagen worden echter evenzeer weggesleten, zodanig dat na een zekere tijd de componenten terug moeten worden gedemonteerd om een nieuwe laag aan te brengen. Het zou dus interessant zijn om te beschikken over een methode die een permanente aanvoer van vast smeermiddel naar de te smeren oppervlakken kan garanderen. *'Zelfsmerende materialen met vaste smeermiddelen'* kunnen hieraan tegemoet komen. We houden ons hierbij aan de volgende definitie:

- ◇ *Zelfsmerende materialen met vaste smeermiddelen zijn opgebouwd uit een harde slijtageresistente matrix en chemisch compatibele vaste smeermiddeldeeltes die op een homogene wijze in het matrixmateriaal zijn gedispergeerd'.*

De smeermiddeldeeltes zijn dus volledig omgeven door het hardere matrixmateriaal. Met harde deeltes verstevigde smeermiddelen worden niet door deze definitie omvat. Nochtans worden dergelijke materialen door enkele auteurs eveneens als 'zelfsmerende materialen' aanzien (zie o.a. [93SUZ]). Hierbij wordt een verlengde levensduur van de smeermiddellaag bekomen door versteviging, maar niet, zoals bij zelfsmerende materialen, door een permanente aanvoer van smeermiddel vanuit het inwendige van de materiaalstructuur naar het te smeren oppervlak toe.

De hiervoor gedefinieerde begrippen, i.e. wrijving, slijtage, smeermiddelen en zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen, vormen zowel individueel als in hun onderlinge relaties een geïntegreerd deel van de wetenschap die de studie en de oplossing van wrijving en aanverwante problemen ter harte neemt: de *tribologie*; of, zoals het in 1966 door de *'Lubrication Engineering (Education and Research) Working Group'* ^(1.1) werd gedefinieerd:

- ◇ *Tribologie is de wetenschap en technologie van de wisselwerking tussen twee oppervlakken die zich relatief ten opzichte van elkaar bewegen en van de aanverwante onderwerpen en praktijken* [98DOW].

Deze definitie kadert wrijving, slijtage en smering in een ruimer geheel (het tribologisch systeem) waarvan de verschillende parameters allen hun invloed op het wrijving- en slijtagegedrag laten gelden (zie § 3.1.1.3). Wrijving, slijtage en smering zijn dus geen materiaaleigenschappen, maar wel systeemeigenschappen. De beïnvloedende systeemp parameters zijn van allerlei aard: zowel de directe contactparamaters (belasting, contactoppervlakte, ...), de omgevingsfactoren (temperatuur, milieu, ...) als de materiaaleigenschappen van de wrijvingspartners (sterkte, taaiheid, thermische resistentie, ...) zullen hun invloed laten gelden. Wrijving, slijtage en smering vormen dus een geïntegreerd deel van de tribologie, waarbij het gebruik van 'zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen' aan de vraag naar een stabiele smering van tribologische systemen bij hoge temperaturen en/of lage drukken over een langdurige periode kan beantwoorden.

^(1.1) De *'Lubrication Engineering (Education and Research) Working Group'* werd in 1964 opgericht door de toenmalige Britse minister van onderwijs en wetenschap, om de positie van het onderwijs en onderzoek in de smeertechnologie en de industriële noden terzake vast te leggen [98DOW].

1.2. Voorbeelden als smaakmakers

Het gebruik van zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen kan verschillende tribologische voordelen opleveren die op hun beurt voortspruiten uit de principiële voordelen van een verlaagde wrijving gekoppeld aan een verlengde levensduur van de smering. Technologische, economische en ecologische voordelen vloeien in elkaar over. Dit wordt hier kort verduidelijkt aan de hand van twee concrete situaties waarin zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen nuttig kunnen worden aangewend.

De ontwikkeling van adiabatische^(1.2) dieselmotoren is één van de verst doorgedreven ideeën op dit gebied [91KAM]. Het bekleden van de cilinderwanden met een zelfsmurende keramische laag, zou toelaten om de tribologische eigenschappen van de klassieke motoren te overtreffen en zou tegelijkertijd de warmteverliezen naar de omgeving beperken. Het gecombineerde effect van een verhoogde tribologische performantie bij hoge temperaturen (vaste smeermiddelen versus oliën) en de hoge thermodynamische efficiëntie van adiabatische dieselmotoren zou dan toelaten om de energieconsumptie van de huidige verbrandingsmotoren te reduceren. Dat hieraan niet enkel technologische, maar evenzeer economische en ecologische voordelen verbonden zijn, hoeft geen betoog. Om slechts enkele voorbeelden te vermelden: het wegvallen van de noodzakelijke smeerbeurten zal menig gezin bijkomend spaargeld opleveren, terwijl het gebruik van milieu belastende oliën wordt vermeden en de uitstoot van verbrandingsgassen wordt gereduceerd.

Een ander voorbeeld is de combinatie van een hoge corrosieresistentie met een lage wrijving bij hoge temperaturen, hetgeen bv. van belang kan zijn in de chemische nijverheid. Zo zijn Ni-Cr legeringen reeds een vertrouwd gegeven in menige chemische installatie omwille van de superieure corrosiebestendigheid in verschillende milieu's. Hun relatief hoge wrijving vormt echter een belangrijke rem op hun marktpenetratie voor bewegende componenten. De introductie van vaste smeermiddelen in een Ni-Cr matrix kan aan deze noden tegemoet komen. Ook hier zijn de economische en ecologische voordelen legio. Zo leidt bv. de verlengde levensduur van de componenten tot een verlaging van de onderhoudskosten en een verminderd gebruik van bepaalde milieu belastende reinigingsproducten.

In het voorgaande werden slechts enkele van de mogelijke voordelen van het gebruik van zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen geïllustreerd. Het moet hierbij opnieuw worden benadrukt dat deze voordelen moeten worden gekaderd in functie van de gestelde systeemvoorwaarden. In deze zin dienen de klassieke smering (bv. via oliën) en het gebruik van de zelfsmurende deklagen veeleer als complementen dan wel als substituten te worden aanzien. Enkel een oordeelkundige selectieprocedure zal leiden tot de technologisch, economisch en ecologisch meest verantwoorde oplossing voor een gestelde tribologische problematiek.

^(1.2) Volgens de definitie wordt er tijdens een adiabatisch proces geen hitte toegevoegd noch onttrokken aan het thermodynamisch systeem [91KAM]. In de realiteit kan er enkel naar worden gestreefd om een dergelijke toestand zo goed mogelijk te benaderen. In deze zin is het basisidee van een adiabatische motor om de warmteverliezen naar de omgeving zoveel mogelijk te beperken, zowel via de cilinderwanden als via de in- en uitgangen.

1.3. Doelstellingen van het onderzoek

De doelstellingen van het onderzoek werden vastgelegd in het kader van de aanvraag en de toekenning van een specialisatiebeurs bij het Vlaams Instituut voor de bevordering van het Wetenschappelijk en Technologische onderzoek in de industrie (IWT). Zij werden als volgt geformuleerd:

- ◇ *Een overzicht bieden van de gegevens die met betrekking tot het gebruik en de werking van vaste smeermiddelen en hun aanwending in zelfsmurende deklagen beschikbaar zijn.*
- ◇ *Het verband vastleggen tussen enerzijds de structurele eigenschappen en het smeer- en sleetgedrag van bepaalde 'zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen', en anderzijds de bij hun productie gehanteerde procesparameters.*
- ◇ *Begrijpen welke mechanismen op een microscopische schaal het smeer- en sleetgedrag van deze deklagen bepalen.*

De eerste doelstelling betreft het opstellen van een '*state of the art*' van de gestelde onderwerpen. In deze zin wordt getracht een referentiewerk te creëren waarin op een eenduidige wijze zowel de details als de samenhang van de betrokken deelfacetten tot uiting komen. Een dergelijke 'ruime samenvatting' is tot op heden niet beschikbaar en zal als uitvalsbasis voor de studie van vaste smeermiddelen en hun aanwending in zelfsmurende deklagen kunnen worden aangewend.

Met de andere twee doelstellingen wordt gestreefd naar een inzicht in de verschillende factoren die de eigenschappen van zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen bepalen. Deze factoren worden bepaald door de productiemethode, de gebruiksvoorwaarden en hun onderlinge synergie. De invloed van deze factoren manifesteert zich zowel op een macroscopische als op een microscopische schaal. Er wordt geanalyseerd en verduidelijkt welke productie- en systeemp parameters de grootste invloed vertonen op de microstructuur, de wrijving en de slijtage van deze deklagen. Voor welbepaalde materiaalcombinaties (i.e. $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$, $\text{Ni}_20\text{Cr-CaF}_2$ en $\text{Ni}_20\text{Cr-hexagonaal BN}$; zie verder) worden de grenzen vastgelegd van het venster waarbinnen de optimale waarden voor de gestelde parameters zich situeren. De zodanig bepaalde primaire verbanden vormen een leidraad voor onderzoekers die een gedetailleerde optimalisatie wensen na te streven. Er worden aldus methodes en aandachtspunten aangereikt die moeten toelaten om in de toekomst zowel de algemene ideeën als welbepaalde zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen verder te ontwikkelen en te analyseren.

1.4. Van situering tot conclusies

Nadat in deze inleiding de *zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen* werden gedefinieerd en hun gebruik en voordelen werden gesitueerd, zal de lezer via de volgende hoofdstukken in meer detail kennismaken met de *drie basisbegrippen*, zoals ze in de titel van deze verhandeling werden aangehaald: '**Plasmaspuiten** van *zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen*'. Het plasmaspuiten zal, uitgaande van een algemene situering van de overkoepelende 'thermisch spuittechnieken', worden toegelicht in hoofdstuk 2. De veelzijdigheid en de economische voordelen van deze technieken worden als argumentatie voor hun gebruik vooropgesteld. Vervolgens wordt in hoofdstuk 3 de aandacht toegespitst op de aard en het gebruik van vaste smeermiddelen en hun aanwending in zelfsmerende materialen in het algemeen en in thermisch gespoten zelfsmerende deklagen in het bijzonder (cf. eerste doelstelling).

Vanuit deze theoretische onderbouw zal in hoofdstuk 4 de voor dit doctoraat gehanteerde experimentele productiemethode worden toegelicht. Vervolgens wordt een optimalisatieprocedure voorgesteld die moet toelaten om de belangrijkste verbanden tussen de productieparameters en de deklaageigenschappen te achterhalen.

Teneinde de algemene toepasbaarheid van de productie- en optimalisatiemethode aan te tonen, wordt geopteerd voor de productie en analyse van deklagen met zowel een keramische als een metallische matrix. Meer bepaald worden het keramisch Cr_2O_3 - CaF_2 systeem (hoofdstuk 5) en de metallische Ni20Cr-hexagonaal BN en Ni20Cr- CaF_2 systemen (hoofdstuk 6) als experimentele voorbeelden naar voren geschoven (CaF_2 en hexagonaal BN zijn de vaste smeermiddelen). De redenen voor deze specifieke keuzes worden verduidelijkt in § 3.2.5 en de respectievelijke hoofdstukken. Op het einde van beide hoofdstukken wordt dan op zoek gegaan naar de tendensen en verbanden die tussen de productieparameters en de structurele en tribologische eigenschappen van de deklagen kunnen worden onderkend (cf. doelstellingen 2 en 3). Het is hierbij niet de bedoeling om een algehele verklaring en inzicht in alle mogelijke verbanden te verschaffen, maar wel wordt getracht om de voornaamste verbanden te destilleren en te analyseren.

Zodoende wordt een stevig fundament bekomen waarop de toekomstige experimentele en/of modelmatige optimalisatie van zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen in het algemeen en/of welbepaalde systemen in het bijzonder kan worden gebouwd. Dit fundament zal, bij wijze van algemeen besluit, in hoofdstuk 7 worden uitgelijnd en zal worden aangevuld met een aantal richtingwijzers die de verdere ontwikkeling van '*thermisch gespoten zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen*' kunnen kleuren.

De reeds van oudsher gekende wrijving en de daardoor veroorzaakte slijtage kunnen worden gereduceerd door het gebruik van smering, waarbij de introductie van 'vaste smeermiddelen' in zogenaamde 'zelfsmerende deklagen' aanzienlijke technologische, economische en ecologische voordelen kan opleveren.

In dit doctoraat zal de productie van deze deklagen via het 'plasma-spuiten' worden voorgesteld en worden de bekomen deklaageigenschappen gerelateerd aan de productie- en systeemp parameters en aan de fysische, chemische en/of mechanische verschijnselen die de basis van hun smerende werking vormen. Deze productie en verbanden worden in eerste instantie benaderd vanuit een theoretische invalshoek. Vervolgens leiden de experimentele productie van enkele concrete zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$, $\text{Ni}_20\text{Cr-CaF}_2$ en $\text{Ni}_20\text{Cr-hexagonaal BN}$) en de analyse van hun eigenschappen tot de te bepalen verbanden.

^(1.3) Bij wijze van leidraad wordt regelmatig een cursief gedrukte samenvatting van de in dat deel besproken informatie aangeboden (conform het bovenstaande voorbeeld). De positie van deze samenvattingen wordt in de inhoudstafel aangegeven onder de noemer 'cursief'. Het geheel van deze samenvattingen kan dan als een globaal overzicht worden gezien dat voldoende informatie oplevert om de essentie van zowel bepaalde deelaspecten als het geheel van dit doctoraat te kunnen vatten, zonder hierbij alle details te moeten achterhalen.

2. Thermisch spuiten van deklagen

Toen Max Ulrich Schoop in 1909 bij de Zwitserse autoriteiten een patentaanvraag indiende voor zijn “Methode en apparaat voor het opspuiten van gesmolten metaal” [98SUL, 97BER], was hij er zich waarschijnlijk niet volledig van bewust dat deze uitvinding de basis zou vormen voor een familie van industriële materiaal-depositietechnieken die nu onder de noemer “Thermisch spuiten” wordt geklasseerd en die wereldwijd in de meest verscheiden industriële middelen is doorgedrongen. Schoop’s oorspronkelijk opzet, nl. “het opspuiten van metalen door het afsmelten van een uit het beoogde metaal vervaardigde draad in een oxy-acetyleen vlam en het projecteren van de gesmolten druppels op een substraat”, werd in latere jaren aangevuld met talrijke verwante technieken, ieder gekenmerkt door zijn eigen beperkingen en voordelen.

Sinds de eerste experimenten van Schoop werd door de wetenschappelijke en de industriële wereld een enorme diversiteit aan toepassingen voor de verschillende depositietechnieken naar voor geschoven. Hierbij kunnen poederverdichting, poeder-sferoïdisatie, de productie van vrijstaande componenten en het afzetten van deklagen als belangrijke gebieden worden onderscheiden. De technologische ontwikkelingen en verbeteringen van de verschillende systemen hebben eveneens geleid tot een grote diversiteit aan materialen die kunnen worden verwerkt, waarbij de ontwikkeling van specifieke materialen “op maat van de klant” ook in dit vakgebied begint door te dringen. Zoals in de inleiding reeds werd aangegeven, zouden ook “zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen” aan de wensen van verschillende klanten uit diverse industriële sectoren moeten beantwoorden.

Alvorens dieper in te gaan op de aard en de werking van vaste smeermiddelen en de hierop gebaseerde zelfsmerende materialen, wordt in dit hoofdstuk het begrip “thermisch spuiten” gedefinieerd en gesitueerd (§ 2.1). Het plasmaspuiten, één van de belangrijkste thermisch spuittechnieken, vormt één van de drie leidraden doorheen dit boek en wordt als dusdanig verder verduidelijkt en geïllustreerd in het tweede gedeelte van dit hoofdstuk (§ 2.2).

2.1. Definiëring en situering van het begrip ‘Thermisch spuiten’

2.1.1. Een nieuwe definitie

Overeenkomstig de Europese norm EN657 [94CEN], overgenomen door de internationale organisatie voor standaardisatie in 1996 [96ISO], omvat het *thermisch spuiten* die *procédés waarbij de daartoe geschikte producten in of aan de buitenzijde van projectietoestellen (in de vorm van een pistool of een brander) in een plastische of gesmolten toestand worden gebracht en vervolgens worden geprojecteerd op een oppervlak dat daartoe werd voorbereid. Dit oppervlak wordt hierbij niet gesmolten.*

Deze internationaal aanvaarde definitie gaat er vanuit dat de gespoten materialen steeds op een substraat worden afgezet. De bedoelde technieken worden echter niet enkel voor dit doeleinde gebruikt (cf. sub), zodat de voormelde definitie een beperking ten opzichte van de werkelijke mogelijkheden van het thermisch spuiten inhoudt. Anderzijds wordt de aard van de voeding niet aangeduid, alhoewel de mogelijkheden terzake goed gekend zijn. Bovendien komt de term ‘projectietoestellen’ vrij onduidelijk over en zou de definitie eenduidiger zijn indien wordt verwoord ‘hoe’ het

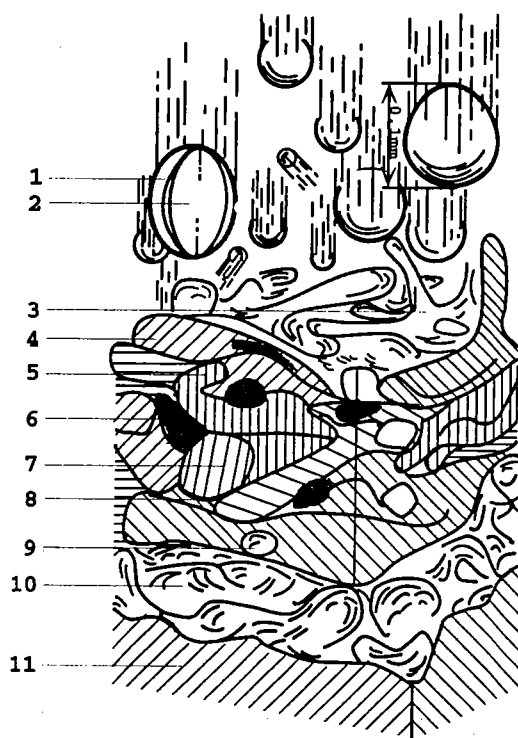
smelten en/of plastisch maken van de voeding wordt verwezenlijkt. Gebaseerd op de voorgaande bemerkingen, wordt voorgesteld om de definitie van het thermisch spuiten als volgt aan te passen:

Onder thermisch spuiten worden die technieken verstaan waarbij, door middel van een elektrisch- of brandstof-gevoede warmtebron, een draad- of poedervormig materiaal wordt omgevormd tot plastische en/of gesmolten deeltjes, die vervolgens door een gasstroom met hoge snelheid van de warmtebron worden weggestuwd. Deze gassen worden voor bepaalde toepassingen eveneens als voeding aanzien.

Bij impact met een substraat spreiden de gesmolten deeltjes zich uit en stollen ze tot schijfvormige lamellen. Door opeenstapeling en interactie van deze lamellen in verschillende lagen wordt de karakteristieke microstructuur van thermisch gespoten deklagen bekomen (figuur 2.1). Door ervoor te zorgen dat deze lamellaire laag hecht aan het substraat kunnen deze deklagen dan instaan voor de bescherming van het onderliggende substraatmateriaal tegen bv. corrosie en slijtage [98TOB, 94SHAH]. Het verhinderen van de hechting laat toe om gespoten lagen van het substraat te verwijderen, waardoor vrijstaande componenten worden bekomen [97NEU, 95GEI]. Het vermijden van hechting kan bv. worden verwezenlijkt door het aanbrengen van een gekoelde olielaag op het substraat en door ervoor te zorgen dat de thermische krimp van de deklaag kleiner is dan deze van het substraat. Enkele mogelijke

toepassingen van thermisch gespoten vrijstaande componenten zijn bv. de productie van de uitlaat van raketmotoren uit wolfram of kroezen uit wolfram en tantaal [91HER].

Buiten de depositie van lagen kunnen de thermisch spuittechnieken eveneens worden aangewend voor de productie of modificatie van poeders. Bij de modificatie van poeders wordt voornamelijk een sferoïdisatie en verdichting van de poederdeeltjes beoogd, hetgeen eenvoudig wordt verwezenlijkt door de gesmolten deeltjes af te schrikken in water of door koeling aan de omgevende atmosfeer [92DEN, 91LUGa, 90GEI]. Voor de productie van poeders wordt veelal gebruik gemaakt van het zogenaamde "reactief spuiten". Hierbij worden reacties in een gasfase of reacties van een vloeibare of vaste fase met een omgevende gasfase geïnduceerd, waarbij via ontbinding en herschikking van de atomen een (nieuw) poedervormig reactieproduct ontstaat. Zo kunnen bv. Si_3N_4 en SiC worden gevormd door de reactie van SiCl_4 met respectievelijk NH_3 en CH_4



Figuur 2.1: Schematische weergave van de lamellaire opbouw van thermisch gespoten deklagen en de meest voorkomende defecten [96HEI] (1: gesmolten schil, 2: niet gesmolten kern, 3: uitspreiden bij impact, 4: gestolde lamel, 5: in elkaar vervloeide lamellen, 6: oxide insluitel, 7: niet gesmolten deeltje, 8: porie, 9: gasbel, 10: verruwd substraatoppervlak, 11: substraat).

[84YOS]. Een analoge techniek laat toe om composietdeeltjes of -deklagen te produceren door de reactie te laten optreden aan het oppervlak van ingespoten deeltjes [93SMIa]. Op dezelfde wijze kunnen deklagen worden geproduceerd door in-situ reactie van een gasfase en de depositie van één of meerdere van de reactieproducten op een substraat. De depositie van diamant- en diamantachtige deklagen door reacties in een methaan (CH_4) - waterstof mengsel vormt hierbij één van de typische voorbeelden [93LUG, 92VOS].

2.1.2. Kwaliteit in relatie tot functionaliteit

De kwaliteit en functionaliteit van thermisch gespoten producten worden bepaald door verschillende parameters, waarbij de keuze van de waarden van de parameters in aanzienlijke mate wordt bepaald door de te produceren of de te verwerken materialen en de beoogde toepassing. Zo dienen sleetbestendige lagen veelal vrij te zijn van poriën [94SHAH], terwijl een zekere mate van porositeit vereist is voor lagen die worden gebruikt als thermische barrière (Thermal Barrier Coatings, TBC's) [98WIG] of bij bepaalde biomedische toepassingen. Bij deze laatste is de vergroeiing van het lichaamsweefsel met de deklaag van primordiaal belang [98KHO, 98SAL, 98STO]. Voor corrosieresistente metallische lagen dienen zo weinig mogelijk oxide of carbide insluitsels aanwezig te zijn en vindt het thermisch spuiten dus plaats in een inerte atmosfeer [94SHAH, 93TAK]. Voor andere toepassingen wordt een oxiderende, nitrerende of carburiserende atmosfeer aangewend. De productie van met deeltjes verstevigde deklagen vormt hierbij één van de typevoorbeelden. Zo laat het spuiten van zuiver Ti in een propaan (C_3H_8) houdende atmosfeer toe om carbide verstevigde Ti deklagen te produceren, terwijl een ammonium (NH_3) houdende atmosfeer de incorporatie van nitrides induceert [93SMIa]. Deze voorbeelden vormen slechts een beperkte selectie uit de grote groep variabelen waarmee bij het thermisch spuiten kan worden gespeeld om nieuwe toepassingen te creëren en dus nieuwe klanten voor de sector te winnen of om bestaande toepassingen te optimaliseren en aldus de huidige klanten een verbeterde service en rentabiliteit aan te bieden.

In ieder geval kan een hoogstaande kwaliteit enkel worden gegarandeerd indien alle beïnvloedende parameters worden onderkend en hun kwalitatieve en kwantitatieve invloed correct worden ingeschat. Zowel de invloed van de productieparameters als de variatie op de ingestelde waarden spelen hierbij een rol. Bij de opbouw van de lamellaire deklagen zal de spreiding op de parameters die de beoogde smelting beïnvloeden^(2.1) een spreiding op de mate van smelting van de individuele deeltjes induceren. Zodoende wordt een spreiding op de lamelvorm en -afmetingen bekomen. Bij een onvolledige smelting of in het geval van een reeds gedeeltelijk gestold deeltje zal het uitspreiden bij impact slechts beperkt kunnen optreden, terwijl ook het uitspreiden van een volgend impactterend deeltje wordt gehinderd. Dit resulteert o.a. in een lokaal verhoogde porositeit van de thermisch gespoten structuur (figuur 2.1). Een onzorgvuldige controle van de atmosfeer kan leiden tot excessieve oxidatie van gesmolten druppels en de opname van oxide deeltjes en andere vreemde fasen in de lagen, enz. Als illustratie wordt in figuur 2.2 een schematisch overzicht gegeven van verschillende parameters die de kwaliteit en functionaliteit van plasmagespoten

^(2.1) o.a. de materiaalkarakteristieken (vorm, thermische eigenschappen, afmetingen, ...), het door de warmtebron toegevoerd vermogen, het traject dat de deeltjes doorheen de gasstroom volgen, en de warmte-overdracht van de gasstroom naar het gespoten materiaal.

deklagen kunnen beïnvloeden (*De gehanteerde begrippen worden verduidelijkt in § 2.2*). In dit werk wordt enkel de rol besproken van die parameters die een significante invloed vertonen op de eigenschappen van de bestudeerde deklagen. Voor een bespreking van de invloed van de overige parameters wordt verwezen naar de gespecialiseerde literatuur [96HEI, 95PAW, 94BOU, 93SUR, 89MAT, 83APE].

2.1.3. Een vergelijking met andere oppervlaktebehandelingstechnieken

Uit de voorgaande overwegingen kan worden begrepen dat het thermisch spuiten een unieke plaats inneemt ten opzichte van de andere oppervlaktebehandelingstechnieken (figuur 2.3) [98TUC, 87BHU]. Niet alleen biedt de variatie in instelbare productieparameters en hun waarden een enorme waaier aan toepassingsmogelijkheden, maar bovendien kan een gevraagde deklaagdikte binnen een kortere productietijd worden verkregen. Dankzij een doorgedreven robotisering is het thermisch spuiten eveneens aantrekkelijk geworden voor het beschermen van complexe vormen, zoals tandwielen of rotoren van centrifugaalpompen. Anderzijds laat het thermisch spuiten niet toe om zeer dunne lagen (nanometerschaal) of de verfijnde oppervlakte-afwerking te verkrijgen die bv. wel realiseerbaar zijn via elektrodepositie. Bovendien moet rekening worden gehouden met het anisotroop karakter dat omwille van de lamelvorming wordt geïnduceerd [98ILAA]. Hierdoor en omwille van de veelal hogere porositeit zullen de mechanische eigenschappen sterk afwijken van deze die via andere oppervlaktebehandelingstechnieken worden verkregen.

Ook bij de keuze van een oppervlaktebehandeling moet de voormelde relatie tussen kwaliteit en functionaliteit dus in rekening worden gebracht. Specifieke kenmerken, zoals de anisotropie, kunnen eventueel een belangrijk competitief voordeel bieden. Zo wordt bv. in § 3.2.5 aangetoond dat de lamellaire structuur een belangrijke troef vormt wat betreft de smering en de reductie van de slijtage van zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen. Voor de meeste toepassingen wordt echter een nabehandeling uitgevoerd om de anisotropie en porositeit te elimineren en wordt het belangrijkste competitief voordeel van thermisch gespoten lagen geboden door de snelle en flexibele wijze waarop relatief dikke lagen (vanaf enkele μm .) uit diverse materialen op allerhande componenten kunnen worden afgezet. Het aanbrengen van sleetbestendige lagen op kleine automobieleronderdelen, zoals klepstelen of zuigerringen, is één van de alledaagse voorbeelden (figuur 2.4), maar ook het aanbrengen van sleetbestendige lagen op geleidingspoelen voor de papier- en textielindustrie [93STE] of hittebestendige lagen op turbineschoepen behoort tot de dagelijkse praktijk [98HUC].

Thermisch spuiten laat eveneens toe om componenten te herstellen die door slijtage of breuk een sterk gelokaliseerd materiaalverlies hebben geleden. De ontstane oppervlakkige holtes kunnen veelal volledig worden hersteld door hetzelfde of een aan het bulkmateriaal verwant materiaal in de holte te deponeren. Via een eventuele warmtebehandeling en een afwerking van het oppervlak kan zodoende de levensduur van vele componenten aanzienlijk worden verlengd. Het herstel van turbineschoepen is hierbij één van de klassieke voorbeelden, waarbij de betrouwbaarheid zodanig groot is dat deze hersteltechniek al geruime tijd in de sterk gereguleerde vliegtuig-industrie is doorgedrongen [98HUC].

De kwaliteit van plasmagespoten lagen

is afhankelijk van

1. de mate van smelting en snelheid van de deeltjes bij impact,

hetgeen wordt gecontroleerd door

- * de warmte-overdracht en de overdracht van moment tussen de deeltjes en het plasma,

hetgeen afhankelijk is van

- ◇ De aard van de plasmagassen,
- ◇ de temperatuur- en snelheidsverdeling in het plasma (afhankelijk van het ontwerp van de toorts en de operationele parameters),
- ◇ de injectiesnelheid en het massadebiet van de plasmagassen in de ontstekingskamer,
- ◇ de vorm en de dimensies van de kathode en de anode,
- ◇ het vermogen,
- ◇ de stroomdichtheid,
- ◇ de koeling,
- ◇ de deeltjesgrootte en -morfologie,
- ◇ de injectiesnelheid en distributie van de deeltjes,
- ◇ de positie en -hoek van de deeltjesinjectie.

2. chemische reacties van een deeltje met de omgeving tijdens het transport doorheen het plasma,

die afhankelijk zijn van

- ◇ de aard van de atmosfeer (lucht, inert, vacuüm of onder water),
- ◇ ontwerp van de ontstekingskamer en de toortsuitlaat (om turbulente menging van het plasmagas met de omgeving te vermijden),
- ◇ ontbinding van het materiaal (afhankelijk van de warmte-overdracht en deeltjesgrootte en -morfologie).

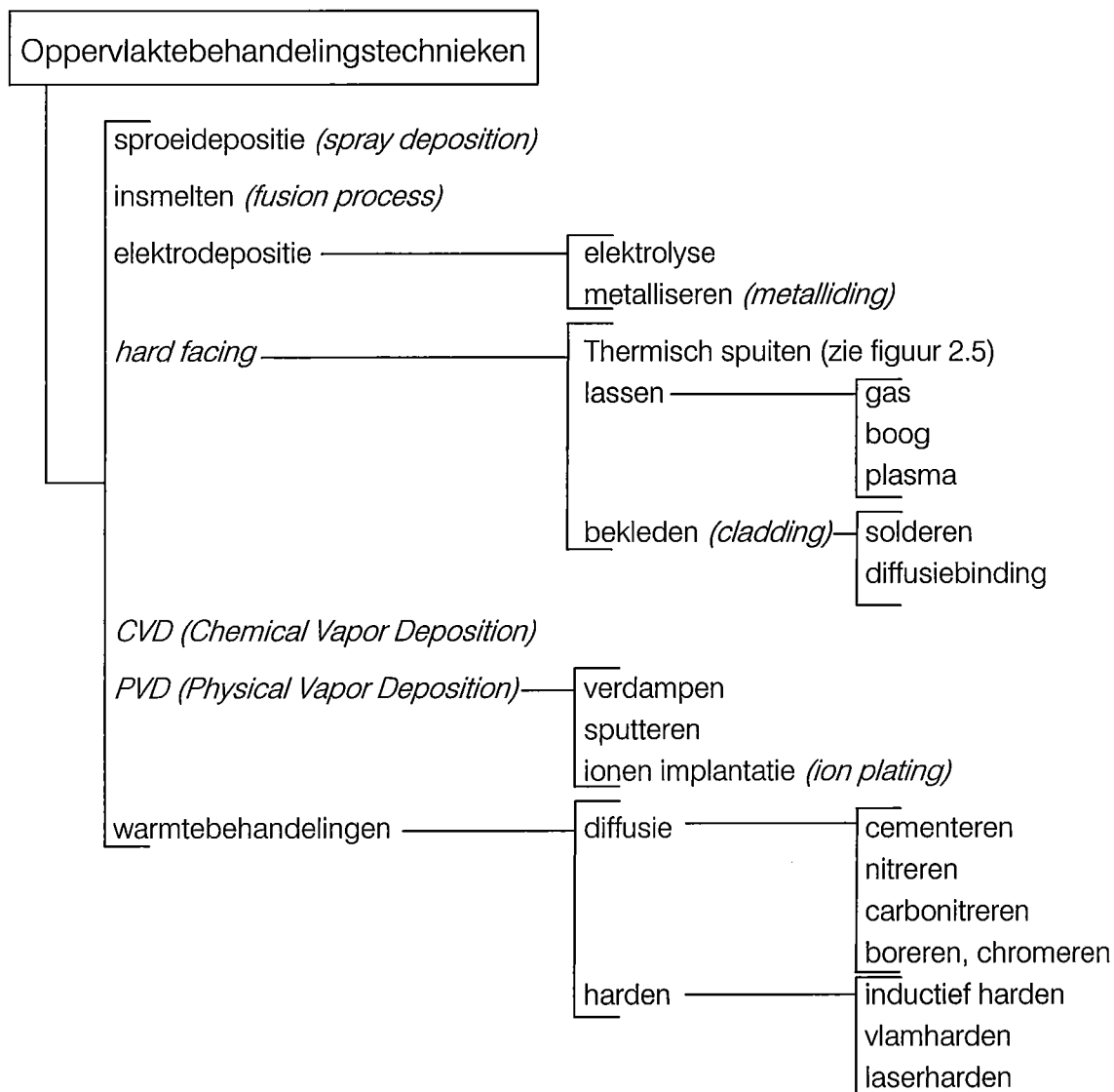
3. controle van de warmte-overdracht naar het substraat tijdens het spuiten,

hetgeen wordt gecontroleerd door

- ◇ de korrelgrootte,
- ◇ scheuren (controle van de spanningen),
- ◇ metastabiele fasen,
- ◇ het contact tussen de lamellen.

4. de relatieve beweging van de toorts ten opzichte van het substraat.

Figuur 2.2: *Overzicht van parameters die een invloed hebben op de kwaliteit van plasmagespoten lagen (reconstructie uit [87KUB])(de vermelde begrippen worden verduidelijkt in §2.2).*



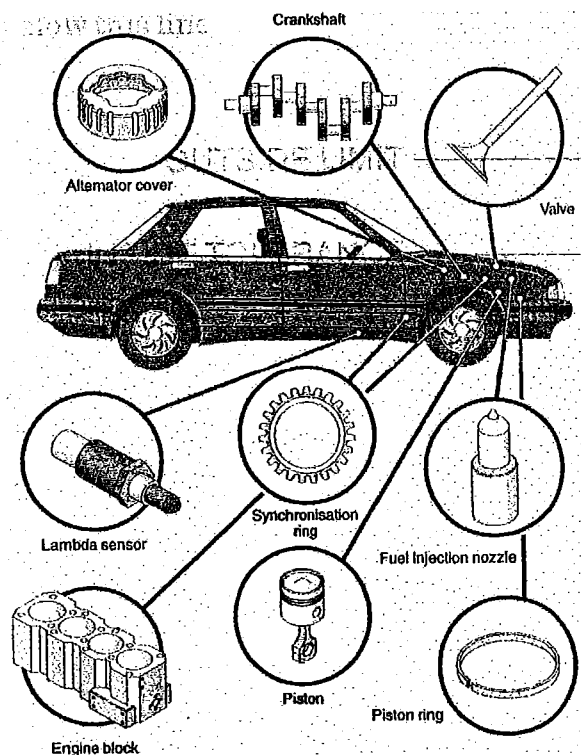
Figuur 2.3: Overzicht van de voornaamste oppervlaktebehandelingstechnieken voor tribologische toepassingen: anorganische oppervlakken (reconstructie uit[87BHU]).

Omwille van zijn zeer specifieke kenmerken en toepassingsmogelijkheden vormt het thermisch spuiten één van de kleinere broertjes binnen de grote familie van de oppervlaktebehandelingstechnieken. Zo werd bv. in 1986 de wereldmarkt voor keramische lagen voor 21% ingenomen door het thermisch spuiten, terwijl PVD en CVD respectievelijk 39% en 26% voor hun rekening namen [96HEI]^(2.2). Omwille van zijn specifieke eigenheden is het thermisch spuiten echter niet “één van de zoveel”, maar is het eerder David die via specifieke hulpmiddelen Goliath kan verslaan.

2.1.4. De familie “Thermisch Spuiten”

De hiervoor vermelde variatie in instelbare productieparameters en hun waarden is vanzelfsprekend niet te danken aan één enkel universeel toestel. Zoals bij de definiëring werd aangehaald, is er bij het thermisch spuiten sprake van een elektrisch-

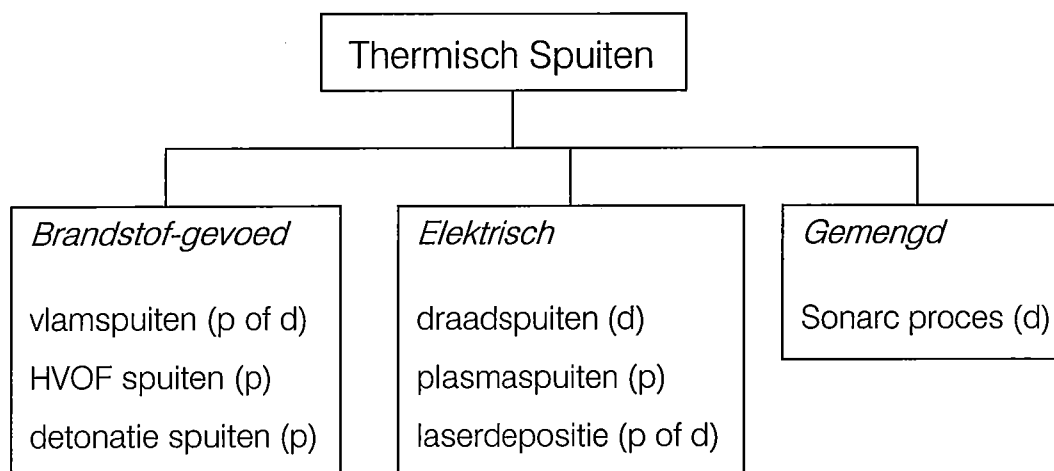
^(2.2) In de beschikbare literatuur konden geen recentere gegevens worden teruggevonden.



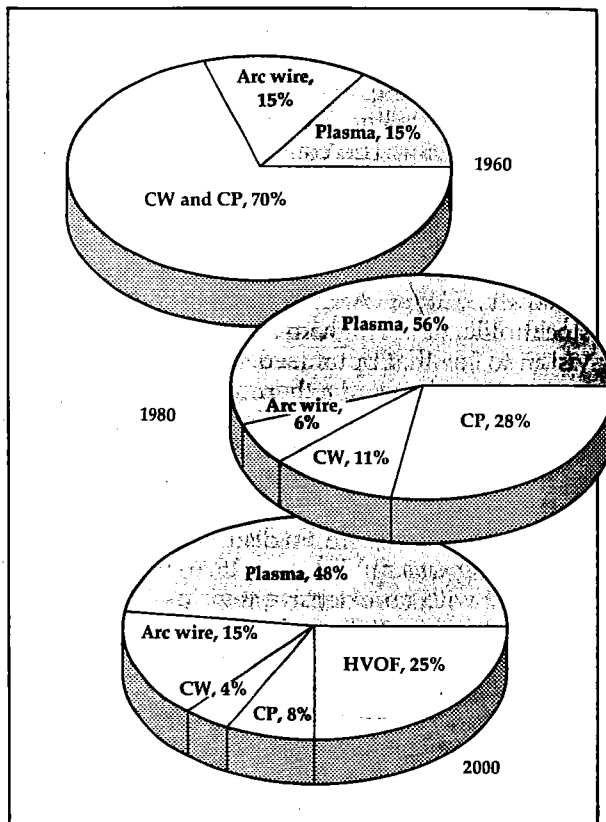
Figuur 2.4: Toepassing van thermisch gespoten materialen voor auto-onderdelen [98HUC].

of brandstof-gevoede warmtebron die voor het smelten van de materialen instaat. Op basis van deze tweedeling werden verschillende technieken ontwikkeld die elk worden gekenmerkt door hun eigen temperatuur- en snelheidsbereik (dit laatste betreft de deeltjesprojectie) [97BER, 97VANA 96HOW, 94TUC, 92HEI, 91LUGb]. Vermits dit hoofdstuk enkel een definiëring en situering wil bieden van het thermisch spuiten in het algemeen (§ 2.1) en het plasmaspuiten in het bijzonder (§ 2.2), worden al deze technieken hier niet in verder detail besproken. Wel biedt figuur 2.5 een overzicht van de technieken in functie van de aangehaalde tweedeling (De derde reeks 'gemengde processen' vermeldt een techniek waarbij de warmte en de snelheid elk met behulp van een andere methode worden geïnduceerd.) en geeft figuur 2.6 een

historisch overzicht van de relatieve bijdrage van de belangrijkste technieken aan de markt van het thermisch spuiten. Voor een uitgebreide definiëring en een onderlinge vergelijking van deze technieken wordt verwezen naar appendix I.a.



Figuur 2.5.: Onderverdeling van de thermisch spuittechnieken in functie van de aard van de warmtebron (de reeks 'gemengde processen' vermeldt een techniek waarbij de warmte en de snelheid elk met behulp van een andere methode worden geïnduceerd, zie appendix I.a.)(p en d geven aan dat de techniek respectievelijk met poeder of draad als te deponeren materiaal wordt gevoed).



Figuur 2.6: Evolutie van het marktaandeel van de verschillende thermisch spuittechnieken [93THO] (CW = vlamspuiten met draad (combustion wire) en CP = vlamspuiten met poeder (combustion powder)). Detonation gun spuiten ontbreekt, vermoedelijk omwille van het marginaal gebruik (cf. appendix I.a).

Tenslotte moet worden vermeld dat de voorgaande technologische benadering van het thermisch spuiten kan worden gekaderd in een ruimer economisch en ecologisch kader, zoals dit in de inleiding reeds voor de zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen werd geïllustreerd. Een dergelijke discussie zou ons echter te ver leiden van het hier beoogde onderwerp, i.e. een kennismaking met de techniek en de mogelijkheden van het thermisch spuiten. Er wordt dan ook verwezen naar het grote aantal publicaties dat de laatste jaren over de economie en de ecologie van het thermisch spuiten is verschenen, hetgeen de toenemende bewustwording terzake onderstreept (zie o.a. [98MOR, 98YOU, 97EBE, 97NAI, 97PEJ, 91KAM]).

Onder thermisch spuiten worden die technieken verstaan waarbij, door middel van een elektrisch- of brandstof-gevoede warmtebron, een draad- of poedervormig materiaal wordt omgevormd tot plastische of gesmolten deeltjes, die vervolgens door een gasstroom met hoge snelheid van de warmtebron worden weggestuwd, bv. naar een te beschermen oppervlak.

Dankzij zijn specifiek karakter heeft het thermisch spuiten sinds zijn ontstaan het landschap van de oppervlaktebehandeling drastisch veranderd. Dankzij het brede spectrum aan toepassingsmogelijkheden, zowel in het onderhoud en het herstel van hoogwaardige technologische onderdelen, als bij het deponeren van structurele en functionele lagen op allerlei onderdelen, heeft het een veelbelovende plaats op de wereldmarkt van de oppervlaktebehandeling kunnen innemen. Het gebruiksgemak en de toenemende betrouwbaarheid van deze technieken hebben ontegensprekelijk bijgedragen tot de zoektocht naar kwalitatief hoogstaande oplossingen voor allerlei toepassingen. Bovendien is het thermisch spuiten economisch en tijdbesparend in vergelijking met vele andere oppervlaktebehandelingen en wordt ook de ecologische waarde van productie en producten meer en meer opgewaardeerd.

2.2. Plasmaspuiten

Op het kleine speldenknopje dat de aarde in het immense heelal vertegenwoordigt, staan er slechts een paar mensen bij stil dat 99% van het heelal plasma is. De zon, met zijn interne temperaturen die 10^7 °C overschrijden, vormt slechts een klein voorbeeld van de als “vierde aggregatietoestand” geboekstaafde plasma-omgeving, maar illustreert tegelijkertijd de enorme energie-inhoud die plasma’s kenmerkt. Het gebruik van deze energieën voor aardse toepassingen doet menig onderzoeker van onverhoopte mogelijkheden dromen; dromen die voor een deel al realiteit werden, zoals plasmasnijden [95TEC, 95BAC], recyclage van metalen [96ESC, 95BAC], kernfusie [93ONG] of het hier bestudeerde plasmaspuiten, maar ook dromen die nog op lichtjaren van ons vandaan liggen, zoals de door plasma’s voortgestuwde motoren die de Star Trek bemanning aan ‘warp’-snelheden de intergalactische ruimte laten verkennen [96BOR].

2.2.1. Wat is een plasma?

Een plasma bestaat uit een mengsel van ionen, elektronen, neutrale en geëxciteerde deeltjes en fotonen, ontstaan door de gedeeltelijke ionisatie van een gasmengsel. Deze ionisatie kan zowel thermisch als elektrisch worden geïnduceerd. Voorbeelden van thermische ontsteking zijn de permanente ontsteking van gassen in de zon of een fusiereactor in stationaire toestand; elektrische ontsteking vinden we terug bij de ontsteking van fusiereactoren en bij het plasmaspuiten. In tegenstelling met normale gassen zijn plasma’s elektrisch geleidend omwille van de aanwezigheid van vrije ladingdragers, i.e. elektronen en ionen. Een bijkomende voorwaarde om van een plasma te mogen spreken, is de quasi-neutraliteit, m.a.w. een bijna volmaakte balans tussen negatieve en positieve lading.

De totale energietoestand van een plasma wordt hoofdzakelijk bepaald door de snelheden die de verschillende deeltjes ten opzichte van elkaar bezitten en de uitwisseling van energie die tijdens hun botsingen zal optreden. Omwille van het verschil in massa spelen de botsingen tussen enerzijds de elektronen en anderzijds de neutrale, geïoniseerde en geëxciteerde deeltjes hierbij de hoofdrol ($m_H/m_e = 1840$, met m_H de massa van een waterstofatoom en m_e de massa van een elektron). Bij de betreffende berekeningen wordt ervan uitgegaan dat de snelheden van de deeltjes in het plasma een Maxwell-Boltzmann distributie vertonen [94BOU]. Bovenop de globale snelheidsverdeling worden de elektronen en de zware deeltjes ieder gekarakteriseerd door hun eigen verdeling of, uitgedrukt in termen van de energie $E_i = (m_i v_i^2)/2$:

$$dn_{Ei} = \frac{2n_i}{\sqrt{\pi}} (kT_i)^{-3/2} \exp\left(-\frac{E_i}{kT_i}\right) dE_i \quad (2.1)$$

met m_i , v_i en n_i de massa, de snelheid en het aantal deeltjes van soort i , dn_{Ei} het aantal deeltjes van soort i met een energie tussen E_i en $E_i + dE_i$, k de Boltzmann constante en T_i de met energie E_i overeenkomende absolute temperatuur (in K).

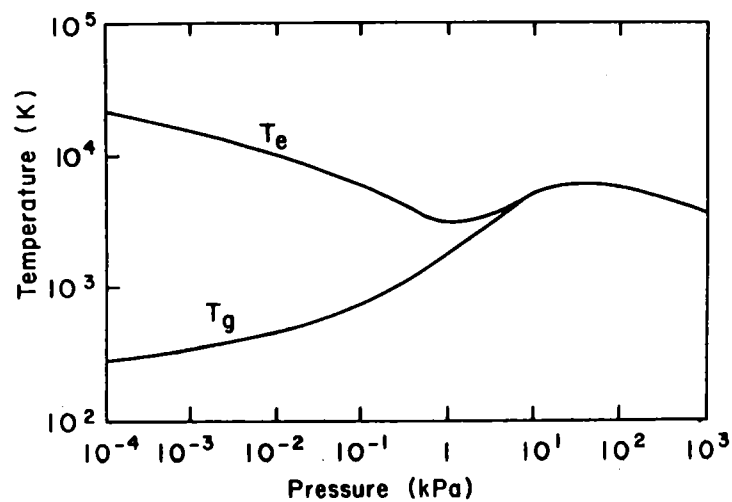
Bij de creatie van een plasma via elektrische ontsteking (boogplasma, zoals bij het DC plasmaspuiten, § 2.2.2.) zullen de zeer mobiele elektronen energie van het aangelegde elektrisch veld overnemen en via elastische botsingen gedeeltelijk overdragen aan de zware deeltjes. De energie-overdracht van een elektron naar een zwaar deeltje in een enkelvoudige botsing kan hierbij als volgt worden uitgedrukt:

$$-\Delta E_e = \Delta E_h = \frac{3}{2} k(T_e - T_h) \frac{2m_e}{m_h} \quad (2.2)$$

met $-\Delta E_e$ het energieverlies van het elektron, ΔE_h de energiewinst van het zware deeltje en T_e en T_h de temperatuur van respectievelijk de elektronen en van de zware deeltjes. Vermits $m_e \ll m_h$ zijn er vele botsingen ($>10^3$) nodig om het energieverschil tussen de elektronen en de zware deeltjes te elimineren. Via de berekening van de energie die door het elektrisch veld aan een elektron wordt overgedragen, kan dan worden bepaald dat in stationaire toestand:

$$\frac{T_e - T_h}{T_e} = \frac{\Delta T}{T_e} \sim \left(\frac{E}{p} \right)^2 \quad (2.3)$$

met E het elektrische veld en p de druk in de ontstekingskamer. Deze vergelijking toont aan dat de verhouding E/p de situatie van het kinetisch evenwicht in het plasma zal bepalen. Voor kleine waarden van E/p benadert de elektronentemperatuur de temperatuur van de zware deeltjes. Dit is een noodzakelijke voorwaarde opdat zich in het plasma een Lokaal Thermodynamisch Evenwicht (LTE) zou instellen. Bijkomende voorwaarden voor een LTE zijn evenwicht van lading, chemisch evenwicht en bepaalde beperkingen op de gradiënten in het plasma. Een plasma dat in kinetisch evenwicht verkeert en tegelijkertijd aan alle andere LTE criteria beantwoordt, wordt aangeduid als een “thermisch plasma”. Plasma’s die daarentegen sterk afwijken van het kinetisch evenwicht ($T_e \gg T_h$) worden aangeduid als niet-thermische of niet-evenwichtsplasma’s. Op basis van dit onderscheid wordt ook wel gesproken van ‘warme’ versus ‘koude’ plasma’s. Het verloop van T_e en T_h in functie van de druk wordt weergegeven in figuur 2.7. Een druk $p = 10$ kPa wordt gehanteerd als grens tussen koud en warm. Voorbeelden van warme plasma’s zijn terug te vinden in fusiereactoren en bij het plasmaspuiten. Koude plasma’s worden bv. aangewend in plasma-ondersteunde CVD processen (PACVD: *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*) [94PIE, 94TED].

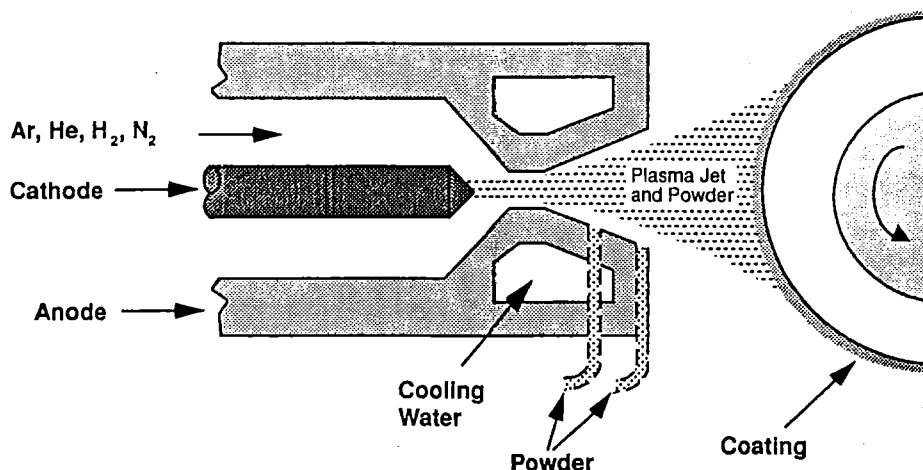


Figuur 2.7: Verloop van de elektronentemperatuur (T_e) en de temperatuur van de zware deeltjes (T_h) in functie van de druk bij een boogplasma [94BOU].

2.2.2. Plasmaspuiten door elektrische ionisatie van gassen

2.2.2.1. Definiëring

Bij plasmaspuiten worden de zogenaamde plasmagassen geïnjecteerd tussen een wolfram kathode en een ringvormige watergekoelde koperen anode (figuur 2.8); onder invloed van een hogespanning tussen beide elektrodes zal een elektrische boog ontstaan die instaat voor de ionisatie van het gas en dus de creatie van het plasma. Een poedervormige voeding wordt met behulp van een draaggas in het plasma gebracht om de klassieke cyclus bij het thermisch spuiten van deklagen te ondergaan, nl. smelten en projectie, gevolgd door lamelvorming en stolling.



Figuur 2.8: Schematische weergave van het plasmaspuiten [94TUC].

2.2.2.2. Plasmaspuiten opgedeeld in drie deelaspecten

In essentie kan het plasmaspuiten worden opgedeeld in drie deelaspecten: (1) de vorming en de eigenschappen van het plasma zelf, (2) de temperatuur- en snelheidsgradiënten waaraan de in het plasma geïnjecteerde poederdeeltjes worden onderworpen, en (3) de impact van deze deeltjes op het substraat. Bij alle drie de aspecten zijn verschillende processen actief, die zowel individueel als via hun onderlinge synergie het verloop van het plasmaspuitproces en de uiteindelijke eigenschappen van de deklaag zullen bepalen. In het onderstaande zal dit voor ieder aspect worden geïllustreerd aan de hand van de volgende parameters: de aard van de plasmagassen, de injectiesnelheid van het poeder en de lamel-substraat bevochtiging. Enkele andere factoren worden kort vermeld. Voor een gedetailleerde bespreking van deze en andere parameters wordt verwezen naar de vermelde referenties en de gespecialiseerde literatuur [98MOR, 96HEI, 95PAW, 94BOU, 83APE].

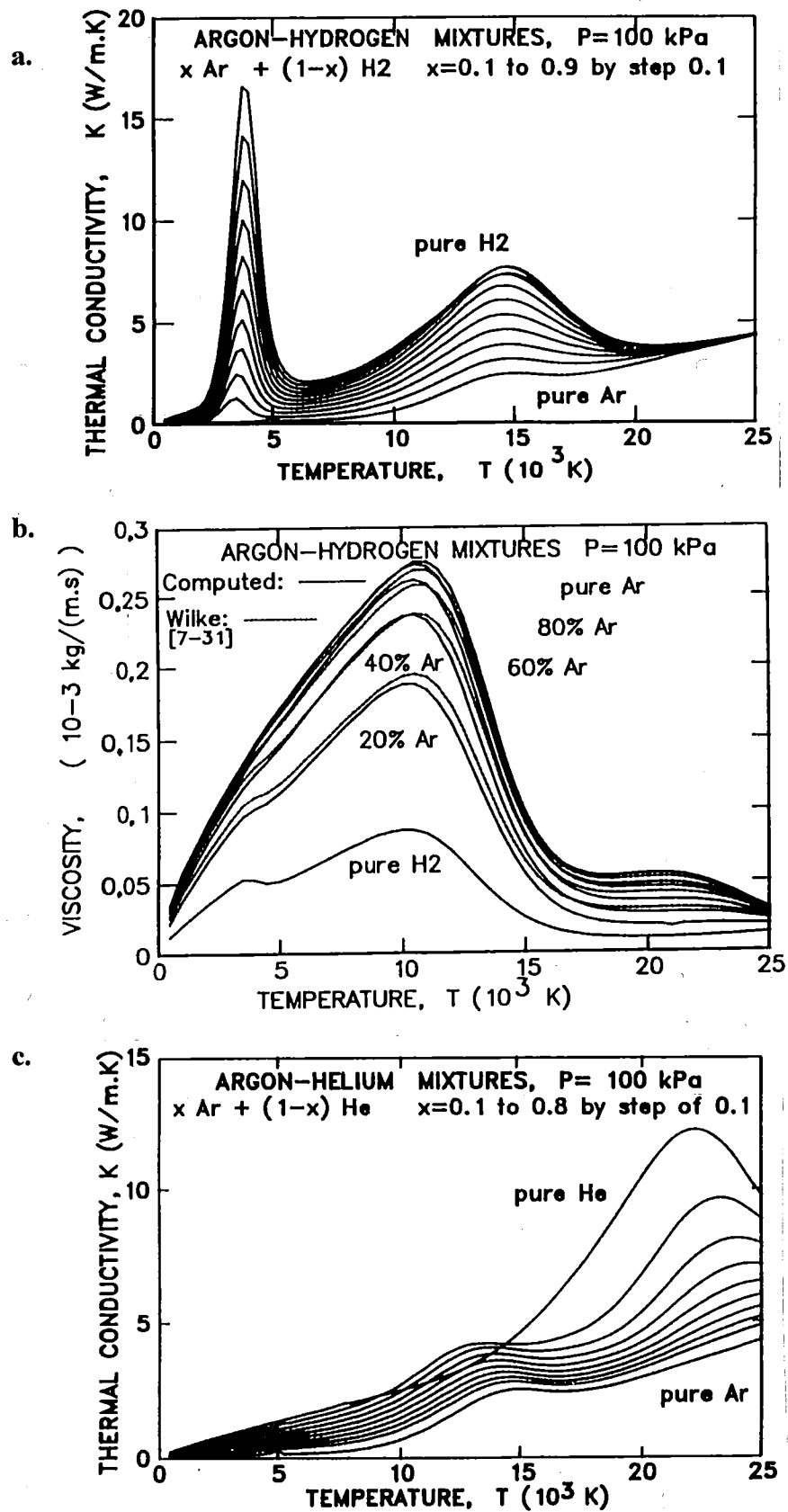
De vermelde driedeling kan voor bijna alle thermisch spuittechnieken worden gehanteerd (cf. appendix I.a). Bovendien kan voor bijna elke bij het plasmaspuiten vermelde parameter een tegenhanger worden teruggevonden bij de andere technieken en kan de invloed op de optredende processen en de uiteindelijke kwaliteit van de deklaag kwalitatief worden overgenomen. De vermelde begrippen en redeneringen kunnen dus, mits enkele kleine aanpassingen, worden geëxtrapoleerd naar het thermisch spuiten in het algemeen.

a) Invloed van de plasmakarakteristieken

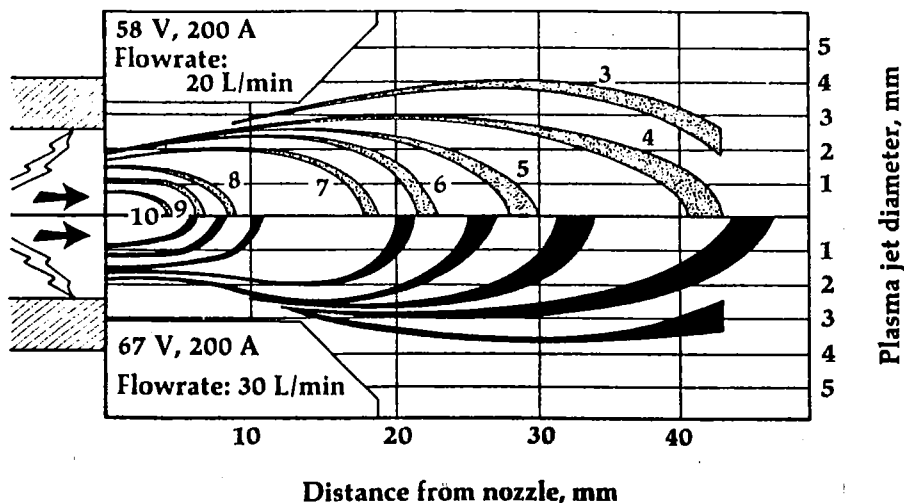
De vorming en de eigenschappen van het plasma worden hoofdzakelijk bepaald door de aard en de snelheid van de plasmagassen, de parameters die het door de elektrische boog geleverd vermogen bepalen en de parameters die de stabiliteit van het geheel bepalen. Dit laatste houdt in dat de synergie tussen de stabiliteit van het elektrisch systeem en de stabiliteit van de gasstroom onder controle moet worden gehouden.

Wat betreft de plasmagassen worden veelal gasmengsels gebruikt in plaats van pure gassen. Dit laat toe om in te spelen op zowel de thermische eigenschappen als op de hydraulische eigenschappen van het plasma [94BOU]. Figuur 2.9 illustreert bv. de invloed van de gassamenstelling op het verloop van de thermische geleiding en viscositeit in functie van de temperatuur van het plasma. Zoals uit een vergelijking van diagrammen a en b kan worden begrepen, dient er voor een welbepaalde gascombinatie een optimum te worden gezocht tussen thermische geleiding en viscositeit. De thermische geleiding is van belang om een goede warmte-overdracht naar de poederdeeltjes te garanderen. De viscositeit van het plasma moet hoog genoeg zijn om de stabiliteit van het plasma te garanderen en om de verblijftijd van de poederdeeltjes te verlengen, waardoor een hogere fractie gesmolten deeltjes wordt bekomen. Diagrammen a en c illustreren de invloed van de aard van de gassen. Ar-H₂ mengsels vertonen een piek in de thermische geleiding tussen 2500 en 5000 K en vertonen tot ongeveer 17000 K een duidelijk hogere thermische geleiding dan Ar-He mengsels. Vermits bijna alle gekende materialen een smeltpunt onder de 4000 K vertonen, lijkt het gebruik van Ar-H₂ mengsels de aangewezen methode. Voor het verwerken van bepaalde refractaire materialen wordt door de gasleveranciers aangeraden om een beroep te doen op ternaire Ar-He-H₂ mengsels. Hierbij wordt de hogere viscositeit van Ar-He mengsels gecombineerd met de hogere thermische geleiding van Ar-H₂ mengsels om zodoende een nog betere smelting van de deeltjes en een bijgevolg hogere kwaliteit van de deklagen te bekomen [98DEN, 92LEG]. Ook het gebruik van N₂-H₂ mengsels wordt sporadisch teruggevonden. Omwille van het diatomair karakter van beide gassen resulteert dit in enorm hoge vermogens, die echter voor het plasmaspuiten van materialen veelal niet noodzakelijk zijn. N₂-H₂ mengsels kunnen wel nuttig worden aangewend bij het plasmasnijden [95TEC] en de recyclage van metalen [96ESC] of de verbranding en het insmelten van moeilijk afbreekbare materialen [96ESC].

Buiten de technische (energetische) aspecten dienen bij de selectie van het gasmengsel ook economische en ecologische beschouwingen in overweging te worden genomen (cf. § 2.1.5). Zo vereist het gebruik van het sterk ontvlambare H₂ de installatie van de nodige veiligheidsvoorzieningen en is He een vrij duur gas. Indien wordt geopteerd voor het gebruik van N₂ is dit gewoonlijk gebaseerd op de lagere kostprijs; het gebruik van N₂ resulteert echter ook in een verhoogd warmteverlies naar de omgeving, een verhoogde erosie van de elektrodes en een verhoogde geluidsoverlast [87HER]. Enkel een beredeneerde afweging van de verschillende vereisten zal uiteindelijk tot een verantwoorde keuze leiden. Voor praktisch alle toepassingen blijkt dit uiteindelijk tot de keuze van een Ar-H₂ mengsel te leiden (cf. § 5.3.2).



Figuur 2.9: De thermische geleiding en de viscositeit van Ar-H₂ mengsels (a,b) en de thermische geleiding van Ar-He mengsels (c) in functie van de temperatuur [94BOU].



Figuur 2.10: Invloed van het debiet van het plasmagas op de boogspanning en de snelheidsprofielen in en de dimensies van een N_2 plasma [87KUB].

De vorming en de eigenschappen van het plasma worden vanzelfsprekend niet enkel en alleen bepaald door de aard van de plasmagassen; ook de stabiliteit van de elektrische boog (die o.a. wordt beïnvloed door de fluctuaties van de boog in de holte tussen anode en kathode en de verdamping of het eroderen van anode- en kathodematerialen [95DES, 93GOR]) en vermenging van het plasma met de omgeving [97PFE, 93FIN] zullen mee het gedrag van het plasma bepalen. Een nauwkeurige controle van de gasdebieten is eveneens vereist, omdat zij in ruime mate de boogspanning, de dimensies en de temperatuur- en snelheidsprofielen in een plasma zullen bepalen (figuur 2.10) [93MAL, 87KUB]. Verschillende parameters spelen dus een rol bij de creatie en de voortstuwing van een plasma. Hun invloed laat zich in ruime mate gevoelen in het volgende stadium van het plasmaspuiten, nl. de injectie van en de snelheid- en warmte-overdracht naar de poederdeeltjes toe.

b) Het gedrag van de poederdeeltjes in het plasma

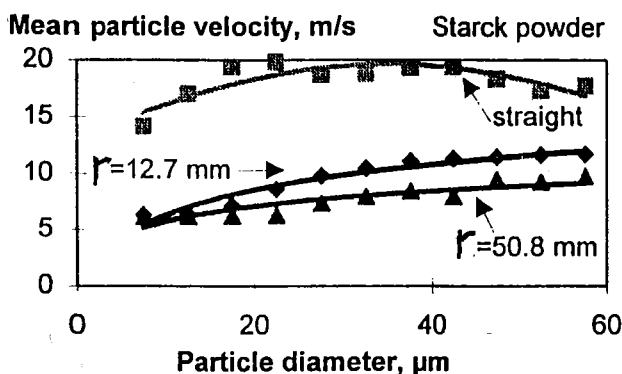
De thermische geschiedenis en de impactsnelheid en -richting van de in het plasma geïnjecteerde deeltjes worden beïnvloed door allerlei parameters die veelal een complexe synergie vertonen. Zo wordt de warmte-overdracht van het plasma naar een deeltje o.a. beïnvloed door de relatieve snelheid van het deeltje t.o.v. het plasma, de thermische geleiding van het plasma en het deeltjesmateriaal en het temperatuurverschil tussen het plasma en de buitenzijde van het deeltje [95GEI, 94BOU, 93VAR, 83APE, 83CHE, 82CHE]. Andere factoren zijn de morfologie en grootte van de deeltjes [98AND, 95HUA, 94SHAW, 93DIE] en de verdamping die aan de rand van het deeltje zal optreden [97GRO]. De temperaturen in het plasma worden op hun beurt beïnvloed door o.a. het massadebiet aan poeder dat passeert (meer warmte-afname bij een hoger debiet) of het ontstaan van lokale hot-spots door exotherme reacties die in het deeltje of aan het deeltje-plasma grensvlak optreden. Bij dit alles mag dan niet worden vergeten dat een deeltje een continu traject volgt doorheen een qua samenstelling, temperaturen en snelheden continu variërende omgeving. Dit betekent dat een inschatting van het globale procesverloop enkel kan worden bekomen via een

in de tijd en in de ruimte differentiële benadering van de verschillende verschijnselen. In de loop der tijd werden via deze weg verschillende pogingen ondernomen om enkele verbanden te modelleren. Vooralsnog zijn de meeste van deze modellen echter niet of slechts beperkt betrouwbaar [98PFE]. Dit is veelal te wijten aan het invoeren van vereenvoudigingen die een sterke afwijking t.o.v. de realiteit vertonen, zoals het sferisch en glad zijn van de deeltjes of het ontbreken van interactie met andere deeltjes. Een aantal verbanden werden echter wel op een empirische wijze vastgelegd.

Zo kan de invloed van de injectiesnelheid van de deeltjes in het plasma reeds vrij goed kwalitatief worden ingeschat. Indien de andere parameters worden constant gehouden, zal het optimale smeltgedrag worden bekomen indien de poederdeeltjes het heetste gedeelte van het plasma doorlopen, m.a.w. indien de deeltjes zo lang mogelijk doorheen het centrum van het plasma bewegen. Bij niet-axiale injectie zullen deeltjes die omwille van een te lage injectiesnelheid het centrum niet bereiken, slechts gedeeltelijk of niet smelten. Deeltjes met een te hoge snelheid passeren weliswaar door het heetste gedeelte van het plasma, maar verblijven daar niet lang genoeg om volledig te smelten.

Recent werd aangetoond dat ook de geometrie van de injector een belangrijke invloed kan hebben op de injectiesnelheden en poederdebieten. Zo werd aangetoond dat voor eenzelfde poeder de injectiesnelheid met 100 à 200% werd verhoogd indien een beroep werd gedaan op een recht injectiekanaal van 150 mm lengte in plaats van een gekromd kanaal waarbij zich op een afstand van 35 mm voor het injectiepunt een bocht van 90° situeerde (figuur 2.11) [98VARD]. De injectiesnelheden die via het bedieningspaneel worden ingesteld (veelal via het debiet van het draaggas) komen dus niet noodzakelijk overeen met de werkelijkheid en zouden effectief aan het injectiepunt moeten worden opgemeten. Vermits dit veelal praktisch niet in-situ realiseerbaar is, dienen kwantitatieve resultaten met de nodige voorzichtigheid te worden benaderd. Kwalitatief te interpreteren tendensen kunnen echter zonder grote afwijkingen worden geëxtrapoleerd naar een andere injectorgeometrie of installatie.

De voorgaande discussie in verband met de invloed van de injectiesnelheid vormt slechts één voorbeeld van de verschillende factoren die zich tijdens het transport van



Figuur 2.11: De gemiddelde injectiesnelheid van een ZrO_2 poeder in functie van de deeltjesgrootte en de geometrie van de injector bij een constant draaggasdebiet van 4 l/min.

(r: kromtestraal van een bocht van 90° op 35 mm voor de plaats van injectie) [98VARD].

de poederdeeltjes doorheen het plasma laten gelden. Hoewel de gevolgde redenering eenvoudig lijkt, mag niet uit het oog worden verloren dat enkel het samenspel van alle van belang zijnde factoren het optreden van bepaalde fysische en/of chemische verschijnselen kan verklaren. In een complex proces, zoals het plasmaspuiten, is het echter enkel via de weg van 'deductie en inductie' dat uiteindelijk de rol van alle parameters, zowel op een individuele als een synergetische basis, kan worden ontsluit.

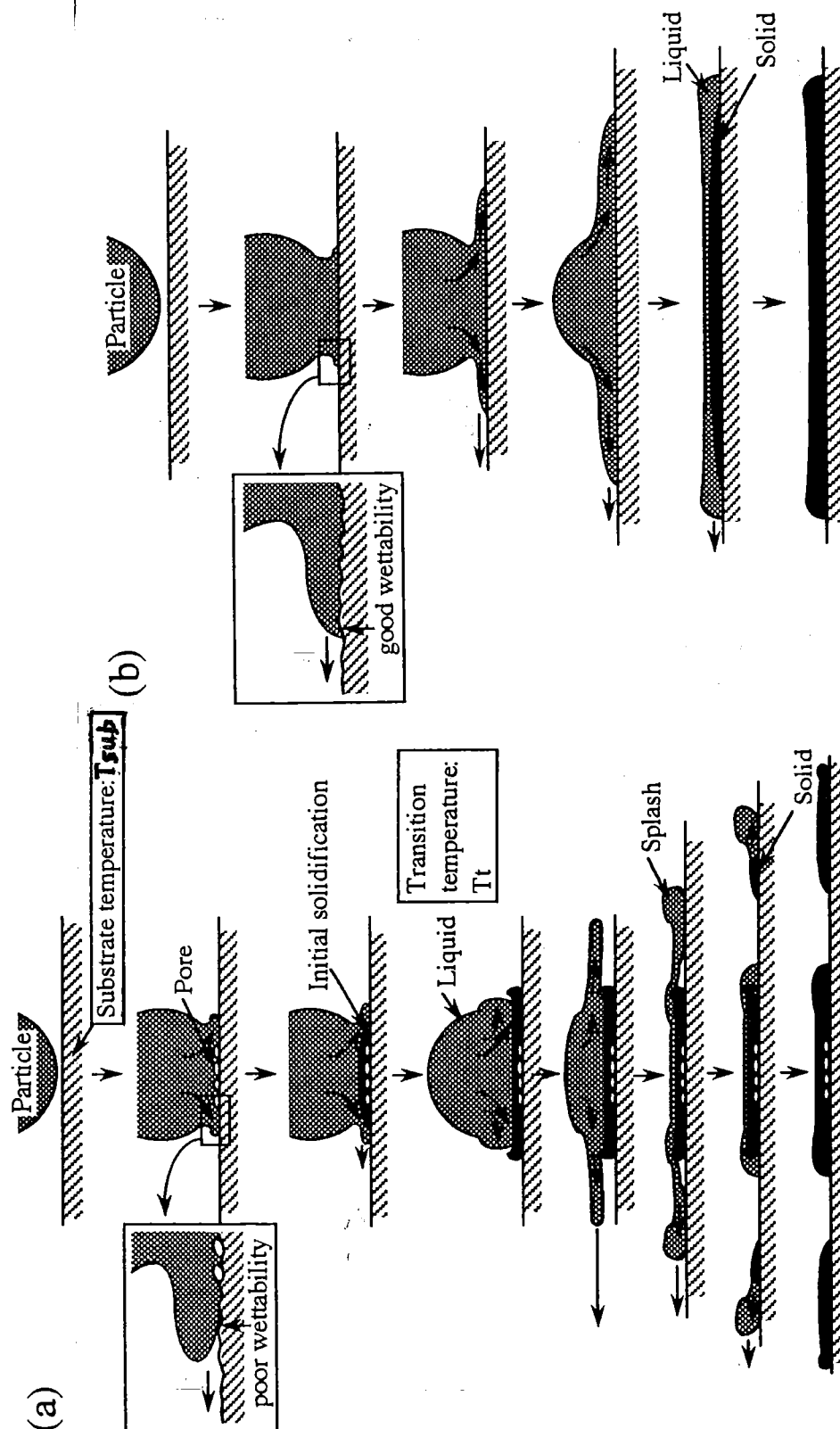
c) Impact en lamelvorming

De complexiteit van de verbanden tussen de productieparameters en de deeltjes-trajecten en -temperaturen wordt bij de productie van deklagen nog verhoogd door het in rekening nemen van de parameters en verschijnselen die de impact van de deeltjes met het substraat of met de onderliggende lamellagen beïnvloeden [93MAL,83APE].

Eén van de karakteristieken die hierbij een grote rol speelt, is het al dan niet bevochtigen van het gesmolten deklaagmateriaal met het substraat (figuur 2.12) [98FUK]. Bij een slechte bevochtiging (a) zullen zich verschillende poriën aan het grensvlak kunnen vormen, met een mindere hechting tot gevolg. Bovendien kan een slechte bevochtiging tot een opkrullen van de lamelranden leiden en verhoogt het gevaar voor het opbreken van een lamel in kleinere lamellen (*splash splat*). Dit leidt o.a. tot een slechtere hechting. De vorming van de afgebroken lamelgedeeltes ging immers niet gepaard met de hoge loodrechte impactsnelheid waaraan het centrale gedeelte van een lamel o.a. zijn goede hechting te danken heeft. Dit fenomeen is ook mee verantwoordelijk voor het opkrullen van slecht bevochtigende lamelranden. Zoals figuur 2.12 aangeeft, speelt de temperatuur van het substraat (T_{sub}) een belangrijke rol bij de stolling en lamelvorming. Indien T_{sub} lager is dan de transitietemperatuur T_t , die volgens Fukumoto et al. dient te worden aanzien als een grens tussen een uiteengespatte lamel (*splash splat*) en de beoogde schijf vorm (*disk splat*) [98FUK], zal onmiddellijk na het eerste contact het centrale gedeelte van de lamel stollen (figuur 2.12.a). Bij een slechte bevochtiging zullen de randen van dit initieel gestold gedeelte een hindernis opwerpen voor het uitspreiden van het nog niet gestold gedeelte, met brugvorming en bijgevolg creatie van poriën of het afbreken van de afstromende gedeeltes tot gevolg. Indien T_{sub} groter is dan T_t (figuur 2.12.b) zal de lamel zich verder kunnen uitspreiden alvorens de stolling inzet en zal, in het geval van een goede bevochtiging, een uniform stolfront en een schijfvormige lamel worden bekomen. Analoge redeneringen laten toe om voor de andere combinaties van T_{sub} versus T_t en de bevochtiging het eindresultaat te bepalen.

Deze zienswijze van Fukumoto werd zeer recent geïntroduceerd en is in tegenspraak met vroegere publicaties die een uniform stollingsgedrag vooropstellen (zie o.a. [93LIUa, 91FAU, 83APE.]). Deze theorieën konden het ontstaan van de uiteengespatte lamellen alleen verklaren op basis van het afspringen van druppels onder invloed van de hoge impactsnelheden of het afbreken van vloeistofstromen onder invloed van oneffenheden in het substraattooppervlak. De stolling van deze afgesprongen of afgebroken delen verliep dan verder analoog aan de principes van de uniforme stolling van het centrale gedeelte. De benadering van Fukumoto kan als een waardevolle aanvulling en/of verbetering van deze tot op heden gehanteerde beschrijvingen en modellen worden aanzien en verdient in deze zin de volle aandacht van alle onderzoekers die bij de fenomenologische en modelmatig studie van impact en lamelvorming betrokken zijn.

De klassieke benaderingen verliezen hierbij natuurlijk niets van hun waarde. De oorspronkelijke beschrijvingen en berekeningen met betrekking tot de invloed van de thermische geleiding van zowel het substraatmateriaal als het gespoten materiaal op de warmte-overdracht naar het substraat, de daaraan gekoppelde kiemvormings-snelheid en de snelheid van het voortschrijdend stolfront blijven onverminderd geldig [95BIA, 94BEN, 93BER, 93ITO]. De invloed van de impactsnelheid [95BIA, 93FAN]



Figuur 2.12: Het uitspreiden van een gesmolten deeltje bij impact met het substraat; (a) bij een slechte bevochtiging, $T_{sub} < T_t$ en (b) bij een goede bevochtiging, $T_{sub} > T_t$ [98FUK].

en de substraatruwheid [98NAK, 96HOW, 96SOB] op het uitspreiden van de lamellen zijn onderwerp geweest van intensieve studies. Andere parameters die een rol kunnen spelen, zijn het eventuele voorverwarmen van het substraat [96CZE, 93MUR], fasentransformaties die onder invloed van de hoge temperaturen en de daaraan gekoppelde spanningen in de deklaag kunnen optreden [92CHR, 91AMB], lamel-substraat diffusie die de klassieke mechanische hechting van plasmagespoten lagen komt aanvullen [94GUI] en tenslotte de relatieve beweging van de toorts ten opzichte van het substraat. Deze laatste bepaalt o.a. de temperatuurgradiënten aan de grenzen van de deklaag, de dikte die per stap aan de deklaag wordt toegevoegd en de uiteindelijke oppervlaktegesteldheid van de deklaag [91FIG]. Ook dit laatste deelaspect van het plasmaspuiten, nl. de impact van de deeltjes met het substraat en de daaruit voortvloeiende lamel- en deklaagvorming, wordt dus beïnvloed door verschillende parameters en verschijnselen die een complexe synergie vertonen.

2.2.2.3. De invloed van de omgeving

De atmosfeer waarin wordt plasmagespoten, bepaalt in ruime mate de performantie van de gespoten deklagen. Een controle van de atmosfeer laat niet alleen toe om de oxidatie van metallische deeltjes te onderdrukken, maar kan ook worden gebruikt om het thermisch en hydraulisch gedrag van het plasma aan te passen. In deze zin laat de invloed van de atmosfeer zich gelden in alle drie de voormelde deelaspecten van het plasmaspuiten. Omwille van het belang van deze atmosferische invloed, werd het plasmaspuiten nog verder onderverdeeld in verschillende categorieën, waarvan de naam duidelijk naar de omringende atmosfeer verwijst. De belangrijkste effecten worden in het onderstaande toegelicht. Tabel 2.1 geeft een overzicht van de diverse plasmaspuittechnieken, evenals een relatieve vergelijking van enkele spuitparameters en de eigenschappen van de resulterende deklagen.

<i>Proces</i>	<i>E_s</i> (kW/kg)	<i>T_p</i> (°C)	<i>v</i> (m/s)	<i>ox.</i> (vol.%)	<i>adh.</i>	<i>coh.</i>	<i>prod.</i> <i>kost</i>
APS	13-22	10000	240	0.5-1	6	6	5
VPS	11-22	15000	240-610	ppm's	9	9	9
IPS	12-22	14000	240	0.1	8	8	7
OWPS	12-22	12000	> 240	0.2	8	7	5
HEPS	9-13	15000	240-1400	0.1	8	9	4

Tabel 2.1: Overzicht van enkele parameters en de relatieve deklaageigenschappen van de verschillende plasmaspuittechnieken. (*E_s*: vereiste energie om het gespoten materiaal te smelten, *T_p*: maximale temperatuur in het plasma, *v*: impactsnelheid, *ox.*: gemiddeld oxidegehalte van de deklagen, *adh.*: relatieve adhesie van de deklagen (1 is laag, 10 is hoog), *coh.*: relatieve cohesie in de deklaag (1 is laag, 10 is hoog), *prod. kost*: relatieve productiekosten (1 is laag, 10 is hoog) (APS: Atmosferisch Plasmaspuiten, VPS: Vacuüm PS, IPS: Inert PS, OWPS: onder water PS, HEPS: hoog-energetisch PS). Deze tabel werd gecompileerd op basis van [97VANA, 93THO, 92HEI, 91SMI, 88VAR, 87LUG].

◇ *Atmosferisch Plasmaspuiten (APS)*

Het atmosferisch plasmaspuiten is de eigenlijke standaard uitvoering van een plasmasysteem. Het spuiten vindt plaats in de normale ons omringende atmosfeer, veelal in een kamer voorzien van de nodige geluidswerende wanden en stoffilteringsinstallaties. Alhoewel deze standaarduitvoering voldoet voor het industrieel verwerken van de meeste materialen (temperaturen tot 10000°C, cf. tabel 2.1), zijn er toch atmosferische effecten die voor verschillende toepassingen niet tolerabel zijn.

In de eerste plaats zal de omringende lucht zich met het turbulente plasma vermengen. Dit heeft zowel thermisch als hydraulisch belangrijke gevolgen. In de eerste plaats zal een gedeelte van de thermische energie worden aangewend voor de ionisatie van de ingesloten N₂ en O₂ moleculen. Hierdoor zal de temperatuur in de buitenste zones van het plasma snel afnemen ($\Delta T \approx 200^\circ\text{C}$) en stijgt de kans op een vroegtijdige stolling van de te verwerken deeltjes [91FAU, 88VAR]. De vermenging met de lucht leidt eveneens tot een verandering van de viscositeit van het plasma. Hiervan wordt door de meeste auteurs echter abstractie gemaakt.

Op het gebied van de interacties met de deeltjes zijn voornamelijk de oxidatie van metallische legeringen (tabel 2.1) [93TAK, 88KOZ] en de reacties van carbides en nitrides met O₂ [96HEI] van belang. Omwille van de combinatie van een hoge temperatuur en een zuurstofrijke omgeving zal de kans op deze verschijnselen toenemen en kunnen oxide insluitsels en/of materiaalverlies niet worden vermeden. Bovendien neemt de kans op het insluiten van gasmoleculen in de deklaag of aan het substraat-deklaag grensvlak toe, waardoor de mechanische integriteit van de deklagen afneemt [98KURa, 96HEI]. Oxidatie van een metallisch substraat kan eveneens de hechting ondermijnen. Dergelijke verschijnselen zijn voor verschillende toepassingen ongewenst, zodat in dergelijke gevallen een beroep moet worden gedaan op één van de volgende technieken.

◇ *Vacuüm Plasmaspuiten (VPS)*

Teneinde een verlaagd oxidegehalte te bekomen, kan een beroep worden gedaan op het Vacuüm Plasmaspuiten (VPS). Hierbij wordt het plasmaspuiten uitgevoerd in een vacuümkamer, met een reductie van de druk tot 50 à 250 mbar [91LUGb]. Hierdoor wordt de kans op oxidatie sterk verminderd. Een bijkomend gunstig effect is de afwezigheid van plasmakoeling door vermenging met gassen uit de omgeving. Dit leidt tot een verhoogde thermische efficiëntie, een beter smelten van de poederdeeltjes over het volledige plasma en een verminderde insluiting van gassen in de deklagen [91SMI].

Het ontbreken van de plasma-gas menging verklaart eveneens de verlenging van de plasmapluim en de daaraan gekoppelde verlaging van de dichtheid. Omwille van het hoger drukverschil tussen de ontstekingskamer, die omwille van boogstabiliteit op atmosferische druk moet blijven [91FAU], en de omgeving waarin wordt gespoten, nemen de gassnelheden sterk toe. Bij de invoering van VPS werd gedacht dat dit altijd in verhoogde impactsnelheden zou resulteren, hetgeen de observatie van een betere hechting zou kunnen verklaren (tabel 2.1). Inmiddels werd aangetoond dat het effect van de verlaagde plasmadichtheid en de daaruit voortvloeiende verlaging van de sleepkrachten, dit effect in vele gevallen zal compenseren [91SMI]. De verbeterde hechting en deklaagvorming dient in dat

geval volledig op naam te worden geschreven van de verhoogde energie-efficiëntie en een verbeterd smeltgedrag over het volledige plasma.

Buiten de voordelen m.b.t. de deklaagkwaliteit laten bepaalde VPS installaties toe om de voorbehandeling van een *geleidend* substraat (reiniging en stralen, cf. appendix I.a) in de installatie uit te voeren. Hiertoe wordt de installatie in de zogenaamde “*reverse-mode*” geschakeld. Door een geleidend substraat als anode te gebruiken zal de elektrische boog de oppervlaktelaag van het substraat af sputteren. Hierdoor wordt een zeer reactief oppervlak verkregen dat geen bijkomende voorbehandeling behoeft indien de laag onmiddellijk na zuivering wordt gedeponereerd [91LUGb, 90HER].

Ondanks de verschillende voordelen van VPS mag niet uit het oog worden verloren dat aan de vereiste vacuüm omgeving een hoog prijskaartje hangt, zowel qua installatie als qua operationele kosten (tabel 2.1). Dit verklaart waarom VPS enkel wordt gehanteerd voor die toepassingen waar een minimaal oxidegehalte (ppm's.) absoluut vereist is. Voor toepassingen waarbij weliswaar een laag, maar geen ppm oxidegehalte vereist is, kan worden overgegaan tot het Inert Plasmaspuiten (IPS).

◇ *Inert Plasmaspuiten (IPS)*

Voor het inert spuiten wordt een beroep gedaan op Ar als omgevende gasfase, al dan niet gebruik makende van een verlaagde druk (superpositie van de VPS effecten). De vermenging van het plasma met Ar zal niet resulteren in een daling van de temperaturen in het plasma en, omwille van de lagere viscositeit van Ar in vergelijking met lucht, zal het plasma verlengen (tot een factor 1.4) en verbreden (tot een factor 1.6) [91FAU]. De bij VPS waargenomen effecten m.b.t. thermische efficiëntie en een betere benutting van het volledige plasma gaan ook hier op. In vergelijking met APS wordt, buiten een drastische daling van de oxidatie, een verbeterde warmte-overdracht met een behoud van impactsnelheid bekomen (tabel 2.1) [88VAR]. Dit resulteert in deklagen waarvan het oxidegehalte onder 0.1 vol.% gelegen is en een hechting en interne cohesie die de kwaliteit van VPS deklagen benadert. Gezien de lagere kostprijs t.o.v. VPS en de sterke verbetering van de eigenschappen t.o.v. APS vormt dit de aangewezen methode voor het verwerken van verschillende materialen tot hoog performante deklagen. Enkel bij gebruik van Hoog Energetisch Plasmaspuiten (HEPS) kunnen deklagen worden bekomen met een gelijkaardige kwaliteit tegen een lagere kostprijs en verlaagd energieverbruik (tabel 2.1). Deze techniek is echter een bijzondere modificatie van het plasmaspuitproces op zich, daar waar de hier vermelde en gebruikte technieken gebaseerd zijn op het gebruik van een klassieke plasmatoorts in verschillende atmosferische omstandigheden. HEPS wordt kort besproken in § 2.2.3.

◇ *Onder Water Plasmaspuiten (OWPS; UPS (Under water PS))*

Zoals de naam reeds aangeeft, kan het plasmaspuiten eveneens onder water worden uitgevoerd. Dit biedt interessante toepassingsmogelijkheden daar waar componenten dienen te worden hersteld die, omwille van hun functie, niet uit het water kunnen worden verwijderd (bv. peilers van bruggen, offshore industrie). Daarenboven laat deze techniek toe om de bij het plasmaspuiten gecreëerde afvalstromen (stof, toxische verdampte gassen, ...) onder controle te houden (absorptie door het water) en wordt de geluidsoverlast en straling sterk gereduceerd. Vermits er over de technologische data weinig gegevens werden teruggevonden, werden de getallen in

tabel 2.1 ingeschat op basis van eigen inzichten en in de literatuur vermelde tendensen [91SMI, 87LUG]. Zo wordt een klassieke plasmatoorts gebruikt, zodat het energieverbruik per te smelten deeltje vermoedelijk analoog zal zijn als voor APS/IPS. Om het proces onder controle te houden dient de spuitafstand sterk te worden gereduceerd ten opzichte van de andere processen (tot ± 30 mm.). Hierdoor zal de impactsnelheid hoger zijn, met een verbeterde hechting tot gevolg. Anderzijds kan een gedeeltelijke dissociatie van het water niet volledig worden vermeden, waardoor de temperatuur in het plasma lager zal liggen dan bij IPS en VPS, maar anderzijds is de vermenging minder sterk dan bij APS. Dit resulteert in een temperatuurgemiddelde tussen IPS en APS, iets hogere oxidegehaltes in vergelijking met IPS en een beperktere cohesie. Aangezien de bijkomende installatiekosten voor afvoer en zuivering van de omgeving ongeveer gelijkaardig zal zijn met deze van APS, wordt eenzelfde productiekost toegekend.

De problemen die bij APS kunnen optreden m.b.t. oxidevorming, materiaaldissociatie en de daaraan gekoppelde lagere kwaliteit van de plasmagespoten lagen, kunnen via allerlei modificaties van de omgeving worden opgevangen. Afhankelijk van de beoogde toepassing, de gevraagde kwaliteit en economische overwegingen dient een adequate keuze van de te volgen productiestrategie, de productieparameters en de productie-omgeving te worden doorgevoerd. Ook voor de in dit doctoraat bestudeerde systemen zal de aard van de atmosfeer van wezenlijk belang blijken te zijn. Daar waar de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen via het klassieke APS kunnen worden afgezet (hoofdstuk 5), zullen de Ni20Cr-smeermiddel lagen via IPS moeten worden gespoten om een overmatige oxidatie van de Ni20Cr matrix te vermijden (hoofdstuk 6).

2.2.3. Andere plasmatoorten

Ter vervollediging moet worden vermeld dat verschillende technologische varianten van het plasmaspuiten werden ontwikkeld. Omwille van de grote verwantschap met het klassieke plasmaspuiten wordt in deze paragraaf enkel het hoog-energetisch plasmaspuiten van naderbij bekeken. Voor een beknopte definiëring van de andere varianten wordt verwezen naar appendix I.b.

Hoog Energetisch Plasmaspuiten (HEPS):

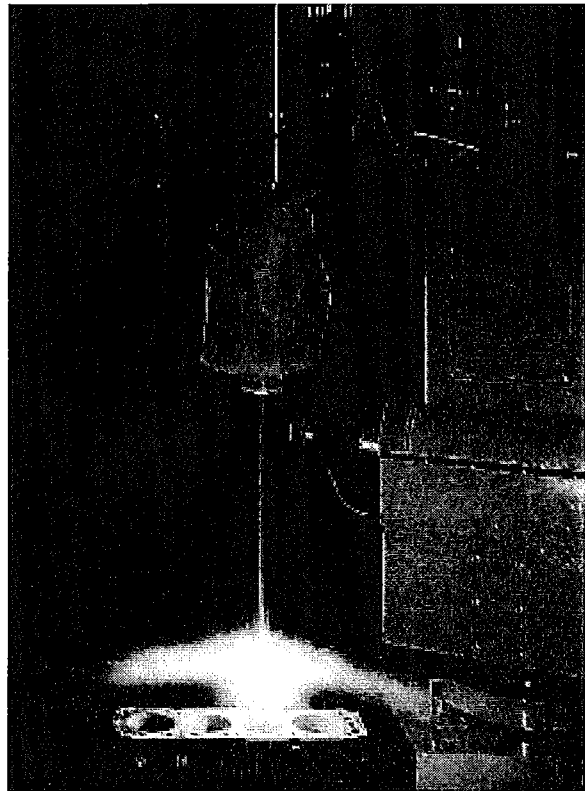
Zoals bij de bespreking van IPS werd vermeld, kan een gelijkaardige kwaliteit van deklagen worden bekomen voor een lagere kostprijs door gebruik te maken van HEPS. Deze techniek, die ook wel wordt aangeduid met de term 'Hogesnelheidsspuiten (*high-velocity plasma spraying*)' wordt gekenmerkt door een gewijzigd ontwerp van de toortsuitlaat [93KRA, 91SMI]. Dankzij een verlenging van het gedeelte tussen de rand van de anode en de plaats waar het plasma de toorts effectief verlaat (cf. figuur 2.8) kan een gasstroom met hoog debiet (> 300 sl/min) de elektrische boog verlengen tot in dit elektrisch geïsoleerde gedeelte. Deze geforceerde verlenging van de boog vereist automatisch hogere voltages om de boog te onderhouden en te stabiliseren (250 à 400 V). Door deze verhoging van de spanning en een groter beschikbaar volume om de verhitting van het plasma te realiseren zal het vermogen van het plasma enorm toenemen (tot 200 kW, t.o.v. maximaal 80 kW voor conventionele plasma's). Door het toegenomen vermogen en de hogere gassnelheden kan een grotere hoeveelheid poeder per tijdseenheid worden verwerkt en zal de warmte-overdracht naar de poederdeeltjes beter verlopen, waardoor de benodigde

hoeveelheid energie per kg poeder zal verlagen (tabel 2.1). Hierdoor en door een relatief lager stroomverbruik (eenzelfde stroom voor meer vermogen) zal ook de productiekost afnemen (tabel 2.1), waarbij het verlaagd stroomverbruik ook qua levensduur van de installatie en de warmteverliezen van de elektrische leidingen bijkomende troeven oplevert.

2.2.4. Het intern plasmaspuitproces

Tot slot van dit hoofdstuk wordt even stil gestaan bij de recente ontwikkeling van een plasmatoorts die toelaat om de cilinderwanden van verbrandingsmotoren te bedekken met hoogwaardige tribologische materialen [98BARa, 98JTT]. De nood aan een dergelijke ontwikkeling werd in 1991 vooropgesteld door R. Kamo, die in het kader van de ontwikkeling van niet gekoelde adiabatische dieselmotoren, het gebruik van keramische deklagen op cilinderwanden voorstelde [91KAM] (§ 1.2). De zoektocht naar een geschikte methode om keramische lagen aan te brengen op interne cilinderwanden is sindsdien in volle expansie, maar had tot nu toe nog geen volledig betrouwbare resultaten opgeleverd. Voornamelijk hechting- en slijtageproblemen bleken het beoogde gebruik in de weg te staan. Met de ontwikkeling van het 'interne plasmaspuitproces' (figuur 2.13) [98BARa] blijkt echter de oplossing te zijn gevonden. Momenteel wordt de methode vooral gebruikt en uitgetest op basis van metallische legeringen en metaal-matrix-composieten (MMC's), die op korte termijn een verhoogde energie-efficiëntie en een reductie van de productiekosten voor de huidige motoren moeten opleveren [98BARb, 98POP]. De veelbelovende resultaten die op basis van deze materialen werden bekomen, doen het beste verhoppen voor de toekomst.

Hoewel diverse metallische en keramische deklagen onder verschillende tribologische omstandigheden reeds vrij lage wrijvingscoëfficiënten vertonen, zal het gebruik van smeermiddelen noodzakelijk blijven om de beoogde lage wrijving tussen de zuigers en de cilinderwanden te bekomen. De huidige oliën zijn hierbij slechts bruikbaar tot gemiddeld 230°C, met een maximum van 315°C voor op polyolester gebaseerde oliën [91KAM]. In deze zin kunnen diverse vaste smeermiddelen de voor adiabatische motoren vereiste hoge-temperatuur-resistentie wel garanderen [92SLI, 91KAM, 90GAN]. Het inbrengen van deze vaste smeermiddelen 'in' de deklagen kan hierbij het bijkomende voordeel van een permanente smering opleveren (zie hoofdstukken 1 en 3). Dankzij de ontwikkeling van het interne plasmaspuitproces zullen ook



Figuur 2.13: Het intern plasmaspuitproces [98BARb].

deze zelfsmerende deklagen voor de verwezenlijking van adiabatische dieselmotoren kunnen worden aangewend, motoren die zowel energetisch, economisch als ecologisch onze samenleving een stap verder in de toekomst laten zetten; opnieuw een droom die werkelijkheid wordt.

Plasmaspuiten, gebaseerd op de hoge energie-inhoud van geïoniseerde gassen, laat toe om diverse poedervormige materialen te verwerken tot hoogwaardige componenten en deklagen. De drie deelaspecten, nl. (1) de plasmageneratie en -propagatie, (2) het smelten en projecteren van de poederdeeltjes en (3) impact en lamelvorming, worden gekenmerkt door een grote hoeveelheid parameters en verschijnselen die een complexe synergie vertonen, zowel binnen als tussen de deelaspecten. De aard van de omgeving waarin wordt gespoten, bepaalt hierbij in aanzienlijke mate de kwaliteit van de bekomen producten. Vooralsnog laat enkel een empirische benadering toe om de diverse synergieën in kaart te brengen en zodoende nieuwe toepassingsgebieden voor het plasmaspuiten te exploreren, te analyseren en te valideren. De ontwikkeling van adiabatische dieselmotoren op basis van het intern plasmaspuiten van cilinderwanden met de in dit doctoraat bestudeerde 'zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen' zou hier een lichtend voorbeeld kunnen vormen.

2.3. Besluit

Thermisch spuiten van materialen (§ 2.1), gebaseerd op het smelten en de projectie van poeder- of draadvormige materialen via een elektrisch- of brandstof-gevoede warmtebron, laat toe om op een snelle en flexibele wijze hoogwaardige deklagen te bekomen. Deze lagen vertonen een anisotrope lamellaire microstructuur en bijgevolg anisotrope mechanische eigenschappen. Indien deze anisotropie nadelig blijkt te zijn voor de beoogde toepassing (hetgeen niet noodzakelijk zo is), laten diverse nabehandelingen toe om het gedeponeerde materiaal te homogeniseren. Zodoende worden eigenschappen bekomen die vergelijkbaar zijn met deze van de gelijkaardige bulkmaterialen. Door de enorme diversiteit aan thermisch spuittechnieken kunnen quasi alle gekende materialen worden verwerkt en vormt het thermisch spuiten aldus een multifunctionele groep van technieken, waarvan de toepassingsmogelijkheden nog maar gedeeltelijk werden geëxploreerd.

Het plasmaspuiten (§ 2.2), gebaseerd op de hoge energie-inhoud van geïoniseerde gassen, vormt hierbij één van de meest gebruikte thermisch spuittechnieken en vormt in deze zin één van de meest onderzochte depositiemethodes. De enorme hoeveelheid aan instelbare parameters maakt van dit onderzoek een complexe, maar des te uitdagendere materie. De generatie van het plasma, de interactie van de te verwerken deeltjes met het plasma en de interactie van deze deeltjes met het te bedekken substraat vormen, zowel individueel als in hun onderlinge synergie, een complexe driedigheid die in zijn totaliteit moet worden geoptimaliseerd. Deze optimalisatie wordt bijkomend bemoeilijkt door het in rekening brengen van externe parameters, zoals bv. de samenstelling van de omgeving.

De grote complexiteit van de hiervoor geschetste optimalisatieprocedure houdt in dat er geen universele en allesomvattende beschrijvingen van het plasmaspuiten bestaan. Alhoewel reeds enkele modellen op een adequate wijze bepaalde lokale fenomenen kunnen beschrijven (bv. traject en temperatuur van de deeltjes in het plasma, impact en stolling), blijkt de praktijk veelal sterk van de door de modellen veronderstelde situatie af te wijken. In deze zin blijken de modellen enkel in staat te zijn om een zeer ruime richting aan te geven (bij wijze van spreken tussen 0 en 180°) en is een concrete optimalisatie voorlopig nog een weg van lange empirische adem. Het is dan ook deze weg die voor de realisatie van de tijdens dit doctoraat bestudeerde *'plasmagespoten zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen'* moest worden gevolgd en die in de loop van de volgende hoofdstukken verder zal worden toegelicht.

3. Zelfsmerende materialen: een langer leven

In dit hoofdstuk wordt de aandacht toegespitst op de werking en de indeling van de ‘vaste smeermiddelen’ (§ 3.1) en wordt een overzicht gegeven van de werking van zelfsmerende materialen in het algemeen en ‘thermisch gespoten deklagen met vaste smeermiddelen’ in het bijzonder (§ 3.2).

Na de definiëring van ‘vaste smeermiddelen’ en het aanbrengen van de fysische, chemische en mechanische fenomenen die aan hun werking ten grondslag liggen (§ 3.1.1), zullen zij worden gesitueerd in het ruimer kader van alle bestaande smeermiddelen (§ 3.1.2). Vervolgens wordt een overzicht aangeboden van de verschillende klassen vaste smeermiddelen (§ 3.1.3) en wordt een nieuwe indeling van de smeermiddelen voorgesteld (§ 3.1.4). Ter afsluiting van § 3.1 zullen de twee onderscheiden klassen vaste smeermiddelen en de in § 3.1.1 beschreven materiaal- en systeeminvloeden concreet worden geïllustreerd aan de hand van twee geselecteerde materialen, nl. CaF_2 en hexagonaal BN (§ 3.1.5).

Door combinatie van vaste smeermiddelen met harde keramische materialen of metalen, wordt het terrein van de “zelfsmerende materialen” betreden (§ 3.2). De motivatie voor de ontwikkeling van deze materialen zal worden toegelicht (§ 3.2.1) en de mechanismen die aan de basis liggen van hun slijtagereducerende karakteristieken worden ontrafeld (§ 3.2.2). Een overzicht van de eigenheden van ‘thermisch gespoten zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen’ en enkele illustratieve voorbeelden (§ 3.2.3) zullen dan de paragraaf met betrekking tot ‘zelfsmerende materialen met vaste smeermiddelen’ afsluiten. Met een korte samenvatting van de in hoofdstuk 3 bediscussieerde topics (§ 3.3) wordt tenslotte de theoretische analyse van het doctoraatsonderwerp afgesloten.

3.1. De aard en het gebruik van vaste smeermiddelen

3.1.1. Vaste smeermiddelen: Algemene basisprincipes

3.1.1.1. Definiëring

Volgens H.E. Sliney [92SLI] worden vaste smeermiddelen gedefinieerd als “*dunne filmen van een enkelvoudige vaste stof of een combinatie van vaste stoffen die worden aangebracht tussen twee tegen elkaar schurende oppervlakken teneinde de wrijving en de slijtage te beperken*”. Bij deze definiëring wordt een vast smeermiddel onmiddellijk in de geometrische vorm geplaatst die het aanneemt bij het uitvoeren van de gestelde functie, i.e. als een dunne film. Hierdoor wordt echter hun gebruik in verschillende andere toepassingen buiten beschouwing gelaten. Bovendien laat deze definitie uitschijnen dat vaste smeermiddelen ten alle tijde hun functie vervullen, maar zoals uit het vervolg van deze tekst zal blijken, moet hun smerende karakter niet als een materiaal-, maar wel als een systeemeigenschap worden aanzien. In deze zin dient de definitie van vaste smeermiddelen als volgt te worden aangepast:

“Een vast smeermiddel is een enkelvoudige vaste stof die dankzij inherente fysische, chemische en/of mechanische eigenschappen een smerende en slijtage reducerende werking kan uitoefenen binnen bepaalde tribologische systemen. Hierbij wordt de stof dan uitgespreid tussen de twee contactvlakken”.

Bij deze definitie wordt o.a. de geometrische vorm van de stof niet nader gespecificeerd. Vaste smeermiddelen worden veelal in poedervorm aangemaakt en kunnen vervolgens via verschillende depositiemethodes tot een laag worden verwerkt (verven en uitdrogen van een suspensie [92ZHA], sputteren [98SUZ, 94MAR], elektrodepositie [95AUT], laserdepositie [94ZAB, 93JEN, 93WAL], *plasmaspuiten* [95AUT, 88KIR], ...) of ze kunnen via de klassieke poedermetallurgische methodes tot een bulkmateriaal worden omgevormd [97HUB, 93SUZ, 89CAR]. Vaste smeermiddelen kunnen eveneens worden gevormd door reacties aan een te smeren oppervlak, zowel voor [96ERD, 95ERD] als tijdens het tribologisch proces [97JUN, 92SINb]. De door Sliney bedoelde 'dunne filmen' zijn hierbij het gevolg van de uitspreiding van vaste smeermiddelen onder invloed van hun inherente fysische en mechanische eigenschappen en een aangelegde tangentiële belasting. In deze zin is de vorming van een dunne film wel een noodzakelijke voorwaarde om smering en slijtagereductie via vaste smeermiddelen te induceren, maar is zij geen noodzakelijke voorwaarde om van een vast smeermiddel te kunnen spreken. Zo wordt bv. CaF_2 niet enkel aangewend voor smering en slijtagereductie (CaF_2 vormt één van de basismaterialen voor dit doctoraat; zie o.a. § 3.1.5 en hoofdstuk 5), maar eveneens als smeltflux bij de staalproductie of als fluor leverend reagens in de chemische industrie [48KIR]. De filmvorming is dus slechts een secundair effect dat tot uiting komt bij het gebruik van vaste smeermiddelen in tribologische toepassingen.

Een ander aspect dat ontbreekt in de definitie van Sliney is de systeemafhankelijkheid (temperatuur, contactdruk, omgevingsgassen, ...) die bepaalde materiaal-eigenschappen vertonen en waardoor de smerende werking al dan niet zal worden ondermijnd. Zowel het belang van de inherente materiaaleigenschappen als hun relatie tot de systeemp parameters worden in de onderstaande paragrafen verder toegelicht.

Merk op dat in de voorgestelde definitie enkel nog sprake is van een 'enkelvoudige' stof en dat mengsels buiten beschouwing worden gelaten. De individuele componenten van de mengsels worden veelal als aparte smeermiddelen aanzien, waarbij hun combinatie er op gericht is om via synergetische effecten een verdere verbetering van de smeer- en slijtage-eigenschappen te bekomen (zie o.a. § 3.1.5 en [94GAM, 93GAM, 93JEN, 90GAN]). De individuele componenten worden hierbij geacht hun specifieke eigenschappen in functie van het globale systeemconcept te behouden. Dit laatste is echter niet vanzelfsprekend. Er moet rekening worden gehouden met de soms nadelige interacties die, in functie van de onderlinge verhoudingen en de systeemvoorwaarden, tussen de onderscheiden smeermiddelen kunnen optreden. Zo zal bv. de combinatie van de hoge-temperatuur smeermiddelen CaF_2 en BaF_2 (400 tot 900°C) bijna steeds aanleiding geven tot een minstens gedeeltelijke omzetting naar het BaF_2 - 38 gew.% CaF_2 eutecticum. Dit induceert weliswaar een verbeterde smering bij lagere temperaturen, maar tegelijkertijd wordt hierdoor de hoge-temperatuur stabiliteit van de smeermiddelfase ondermijnd (daling van het smeltpunt) [97PAU]. Indien het gebruik van een vast smeermiddelmengsel wordt overwogen, dient dit dus steeds te worden gekaderd in het globale systeem van de beoogde toepassing.

3.1.1.2. De inherente materiaaleigenschappen van vaste smeermiddelen

De belangrijkste eigenschappen die bepalen of een vaste stof al dan niet als vast smeermiddel kan worden aangewend zijn:

1. de sterkte van de moleculaire en atomaire bindingen,
2. de adhesie aan andere materialen,
3. de abrasiviteit en
4. de thermodynamische stabiliteit.

Deze elementen worden als de vier basiseigenschappen van een vast smeermiddel aanzien [97PAU, 92SLI, 88PET]. Zij kunnen echter nog door systeemafhankelijke factoren worden beïnvloed (§ 3.1.1.3)

1. de sterkte van de moleculaire en atomaire bindingen:

Zoals bij de definiëring werd vermeld, moeten vaste smeermiddelen bij het aanleggen van een tangentiële belasting zich kunnen uitspreiden tot een dunne film die instaat voor een verlaging van de wrijvingscoëfficiënt (vorming van het zogenaamde ‘derde lichaam’ (*third body*)). Deze verlaging resulteert dan in een verminderde slijtage. Om de uitspreiding mogelijk te maken, dienen vaste smeermiddelen over een lage afschuifsterkte te beschikken, maar met voldoende draagkracht (opname van de normaalspanningen). Voor kristallijne materialen zal de lage afschuifsterkte leiden tot een afschuiving volgens de preferentiële kristalvlakken en -richtingen, met een oriëntatie en uitspreiding van het smeermiddel in de richting van de aangelegde tangentiële kracht tot gevolg. Voor amorfe materialen (o.a. glas) is de uitspreiding niet gebonden aan de kristallografische spelregels en wordt een afschuiving volgens het vlak en de richting van de aangelegde tangentiële kracht bekomen.

Merk op dat de vereiste lage afschuifsterktes niet noodzakelijk een isotroop karakter moeten vertonen. De oudst gekende vaste smeermiddelen (grafiet en molybdeniet, de natuurlijke vorm van MoS_2) danken hun smerende werking nl. aan de lage afschuifsterkte van secundaire bindingen tussen primair^(3.1) gebonden hexagonale kristalvlakken. De afschuiving is dus structuur gebonden en in deze zin worden zij aangeduid als ‘structurele vaste smeermiddelen’. Hun isotrope soortgenoten worden als ‘mechanische vaste smeermiddelen’ bestempeld. Dit onderscheid wordt verder toegelicht en geïllustreerd in § 3.1.3 en § 3.1.5.

Wat betreft de draagkracht voldoen de meeste vaste smeermiddelen aan de vereisten. Onder omstandigheden van een extreme drukbelasting of voor enkele smeermiddelen die de verhoopte draagkracht niet bezitten (bv. grafiet) kan een beroep worden gedaan op mengsels van vaste smeermiddelen [97PAU, 93GAM, 92SLI, 65SLI] of de combinatie van vaste smeermiddelen met een stof die het verdelen van de aangelegde belasting op zich neemt. Dit laatste vormt o.a. één van de argumenten om de ontwikkeling van zelfsmerende deklagen en componenten te verantwoorden (zie § 3.2.1). Het smeermiddel dient dan nog enkel zijn smerende werking te vervullen.

^(3.1) De verschillende kristallografische bindingstypes worden arbitrair ingedeeld op basis van hun relatieve sterktes. Covalente, ionische en metallische bindingen vertonen hoge sterktes en worden als ‘primair’ bestempeld; waterstofbindingen, elektrostatische oppervlakteverschijnselen en aanverwante fysische fenomenen zijn de zwakke broertjes en worden als ‘secundair’ aanzien.

2. adhesie aan andere materialen:

Adhesie van de vaste smeermiddelen aan één of beide van de te smeren oppervlakken is een noodzakelijke voorwaarde om een continue smering te kunnen verzekeren. Indien de cohesiesterkte van het smeermiddel groter is dan de adhesiesterkte aan beide oppervlakken, zal het smeermiddel zonder meer tussen de oppervlakken worden uitgeduwd. Enkel indien de adhesie aan minimaal één oppervlak overheerst, zal smering kunnen optreden.

In functie van de cohesie- en adhesiesterkte kunnen dan verschillende smeringsregimes optreden (figuur 3.1) [92SINb]:

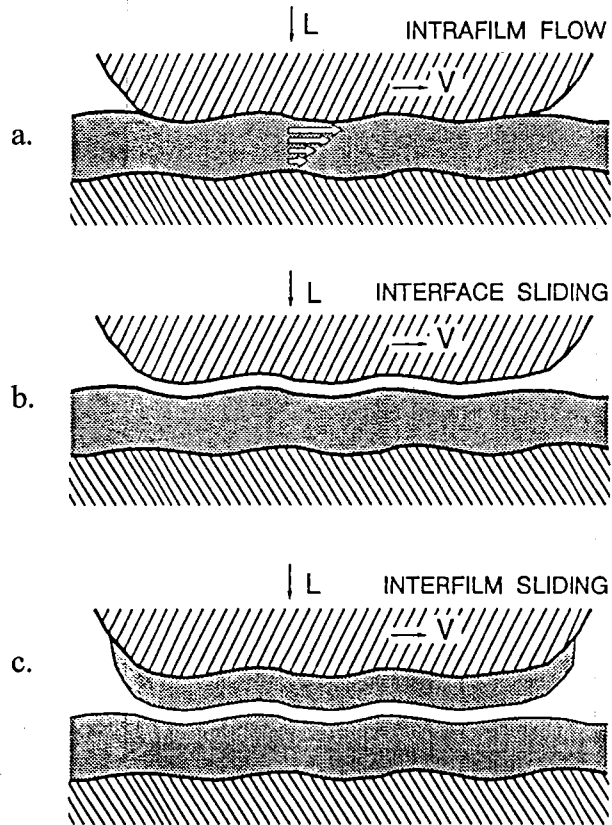
- viskeuze vloeï van het smeermiddel,
- grensvlaktglijden (glijden aan het grensvlak tussen het smeermiddel en het tegenlichaam) en
- transfereglijden (transfer van smeermiddel naar het tegenlichaam, gevolgd door glijden tussen twee smeermiddellagen).

Viskeuze vloeï zal optreden indien het smeermiddel een sterke adhesie

vertoont met beide te smeren oppervlakken. De smering treedt dan op door het zogenaamd 'Couette' vloeïen, hetgeen wordt gekenmerkt door een lineair snelheidsprofiel in de richting van de aangelegde tangentiële belasting [92DOW]. Alhoewel deze vorm van viskeus vloeïen wordt geassocieerd met hoog-viskeuze vloeibare smeermiddelen en hun derivaten, kan een dergelijk smeergedrag zich ook vertonen bij vaste smering op hoge temperaturen. Ag vormt hier één van de typevoorbeelden [92SINb]. Ook lamellaire hexagonale smeermiddelen zouden via interkristallijne slip een dergelijk mechanisme kunnen vertonen [78SLI].

Grensvlaktglijden kan enkel optreden indien het smeermiddel geen adhesie vertoont met één van de twee wrijvingspartners. Een dergelijk smeringsgedrag werd nog niet teruggevonden voor de macroscopische systemen waarin vaste smeermiddelen worden aangewend. Grensvlaktglijden zou voornamelijk optreden bij lage belastingen en/of microscopische contactzones [93BLA].

Transfereglijden treedt op wanneer het smeermiddel adhesie vertoont met beide te smeren oppervlakken, waardoor de smeermiddellaag breekt en glijden tussen twee onderscheiden smeermiddeloppervlakken plaatsvindt. Bijgevolg treedt door afglijden,



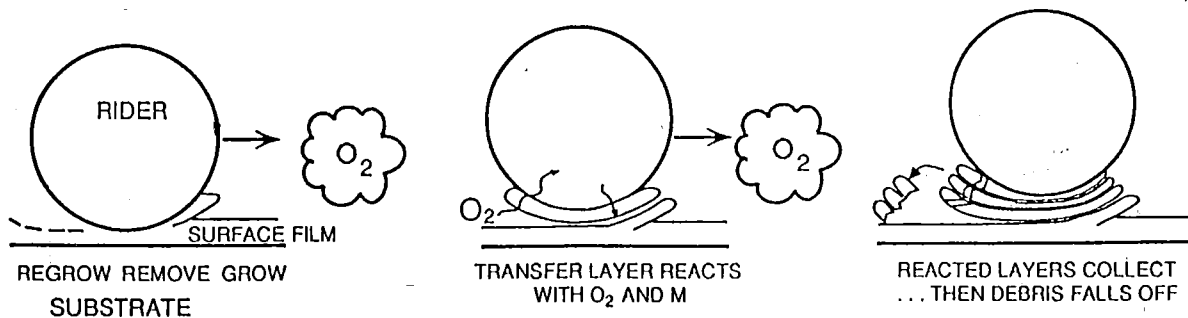
Figuur 3.1: Schematische weergave van de drie smeringsregimes die in functie van de interne cohesie van het smeermiddel en de adhesie kunnen ontstaan: (a) viskeuze vloeï, (b) grensvlaktglijden en (c) transfereglijden [92SINb] (L: normaalbelasting, V: tangentiële snelheid).

breuk en transfer een continue materiaaluitwisseling tussen beide lagen op. De twee contactvlakken die over elkaar glijden, vertonen dus geen permanent karakter, maar evolueren continu wat betreft plaats (in relatie tot de dikte van de smeermiddellaag) en morfologie (bepaald door de grootte en morfologie van de getransfereerde deeltjes). De afschuifkracht wordt hoofdzakelijk bepaald door de afschuifsterkte van het grensvlak tussen de twee t.o.v. elkaar bewegende smeermiddellagen. Merk op dat figuur 3.1.c impliceert dat er slechts één glijvlak zou ontstaan. In werkelijkheid kunnen verschillende glijvlakken op verschillende posities over de volledige dikte van de smeermiddellaag bestaan. Zo kan bv. bij een sterke adhesie van een monomoleculaire smeermiddellaag aan beide te smeren oppervlakken, transferglijden optreden tussen elke monomoleculaire laag en de bulk van het smeermiddel (2 afzonderlijke glijvlakken).

De werking van *vaste smeermiddelen* is gewoonlijk gebaseerd op een *combinatie van viskeuze vloeï en transferglijden* [92SINb]. Afhankelijk van de oriëntatie, de beschikbare glijvlakken en de sterkte en taaiheid van de bindingen zal de smeermiddellaag de normaal- en afschuifspanningen opvangen door verdunning (samendrukken) en breuk. Bij herhaalde passage van het tegenlichaam kan eveneens een lamellaire opbouw van de aangehechte laag plaatsvinden (figuur 3.2). Merk eveneens op dat de glijdende oppervlakken continu worden blootgesteld aan de omgevende atmosfeer, hetgeen een sterke wijziging van het smerend mechanisme kan induceren (zie § 3.1.1.3) en kan leiden tot materiaalverlies. Dit laatste wordt veroorzaakt door gedeeltelijke reactie van het smeermiddel met de andere materialen en de atmosfeer en het daaropvolgend afbreken van het reactieproduct aan de grenzen van de contactzone (figuur 3.2). De mate van smeermiddelslijtage wordt hierbij niet enkel bepaald door de mate van reactie, maar evenzeer door de opgelegde belastingstoestand, de dikte van de laag enz.

3. de abrasiviteit van het smeermiddel:

Het smeermiddel mag geen abrasieve eigenschappen t.o.v. de te smeren oppervlakken vertonen. Dit wordt hoofdzakelijk bepaald door de verhouding tussen de hardheden van het smeermiddel en deze van de te smeren oppervlakken. Het smeermiddel dient zachter te zijn dan beide. Dit kan een vanzelfsprekendheid lijken, zeker in functie van het doel dat bij het aanbrengen van smeermiddelen wordt beoogd (wrijving- en slijtagereductie), maar de praktijk wijst uit dat hierin nog regelmatig vergissingen worden gemaakt. Een bijkomend aspect is dat niet enkel de abrasiviteit van het smeermiddel dient te worden geanalyseerd, maar evenzeer de abrasiviteit van de stoffen die omwille van een reactie van het smeermiddel kunnen ontstaan (cf. supra).



Figuur 3.2: Schematische weergave van lamellaire smeermiddelopbouw en smeermiddelslijtage voor een tribologisch systeem in lucht [92SINb].

4. de thermodynamische stabiliteit:

Tenslotte moet een vast smeermiddel beschikken over een hoge thermodynamische stabiliteit. Meestal belet dit de veelal ongewenste reactie van het smeermiddel met de omgeving (zowel voor als tijdens het gebruik) en/of de dissociatie van het smeermiddel onder invloed van de wrijvingswarmte of een externe warmtebron. Dit laatste vormt één van de belangrijkste voordelen van vaste smeermiddelen ten opzichte van hun vloeibare soortgenoten (§ 3.1.2). Daar waar bv. klassieke oliën ontbinden (verdampen) bij temperaturen van 150 à 230°C [91KAM], zullen de meeste vaste smeermiddelen bij deze temperaturen hun functie zonder problemen vervullen; voor bepaalde stoffen is zelfs een minimale temperatuur van 200 à 400°C vereist opdat ze in een afdoende smering zouden voorzien (cf. § 3.1.5). Thermodynamische stabiliteit wordt niet enkel bepaald door de temperatuur, maar evenzeer door de reactiviteit van de te smeren oppervlakken, de diffusiviteit van de aanwezige elementen en verbindingen en de druk. De mogelijkheid van verschillende smeermiddelen om te functioneren bij verlaagde druk vormt één van de bijkomende voordelen in vergelijking met de vloeibare smeermiddelen (§ 3.1.2). In deze zin kan worden begrepen dat de ruimtevaartsector, en met name de NASA, één van de grootste drijvende krachten is wat betreft het onderzoek naar de werking en het gebruik van vaste smeermiddelen.

3.1.1.3. Het systeemconcept

Bij de studie van tribologische processen en verschijnselen bestaat het 'systeemconcept' of de 'systeembenadering' hierin dat niet enkel wordt rekening gehouden met de parameters die specifiek met het wrijvingskoppel op zich te maken hebben (i.e. belastingstoestand, relatieve snelheid, materiaalsamenstelling), maar ook met alle parameters die het tribologisch proces van buiten uit kunnen beïnvloeden (temperatuur, omgevingsdruk en -samenstelling, corrosieve media, ...). Het belang van dit 'systeemconcept' werd geïntroduceerd door H. Czichos [78CZI] als een afgeleide van een algemene systeemtheorie die door de biofysicus L. von Bertalanffy werd opgesteld [71VON]. Sindsdien wordt dit systeemconcept aanzien als de sfeer waarbinnen bijna alle tribologische verschijnselen kunnen of zullen worden verklaard. De verschillende uitzonderingen op de theorieën van de tribologische pioniers Bowden en Tabor [67BOW] of, in een verder verleden, van Da Vinci, konden dankzij dit systeemconcept worden opgehelderd en verder uitgediept. De moderne materiaalkunde kan dan ook niet meer worden losgekoppeld van dit tribologisch systeemdenken en gelijkaardige concepten vinden meer en meer ingang bij de studie van andere materiaalproblemen. De selectie van slijtagebestendige materialen [97VER], het opstellen van bepaalde testprocedures en analyses [95CEL] of de keuze van de aard van het slijtagekoppel (bv. metaal versus metaal of keramiek, ruw versus fijn oppervlak) [96DEL, 95GAR] dienen dan ook telkens binnen dit concept te worden gekaderd.

Het belang van deze allesomvattende benadering wordt in het onderstaande onderstreept via de bespreking van enkele systeemparameters en hun invloed op het smeringsmechanisme. Voor een gedetailleerde studie van de invloed van alle systeemparameters wordt verwezen naar de gespecialiseerde literatuur [94BOO, 92ASM, 92SINa, 78CZI, 71CAM, 67BOW]. Er wordt aangegeven in welke richting het denkproces kan evalueren indien bij de bespreking of het applicatie-onderzoek van

'zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen' bepaalde parametrische invloeden moeten worden ingeschat of indien bij een defect de oorzaak moet worden onderzocht.

Er bestaan verschillende wrijvings- en slijtage theorieën die zowel het klassieke materiaalgedrag als de invloed van vloeibare en vaste smeermiddelen op wrijving en slijtage beschrijven (zie de in vorige alinea vermelde referenties). Voor de hier gepresenteerde analyse wordt uitgegaan van het eenvoudige Bowden-Tabor model dat de invloed van vaste smeermiddellagen op de wrijving van twee identieke metallische substraten beschrijft [67BOW]. De optredende wrijvingskracht wordt hierbij uitgedrukt als

$$F_w = A \cdot s + F_p \quad (3.1)$$

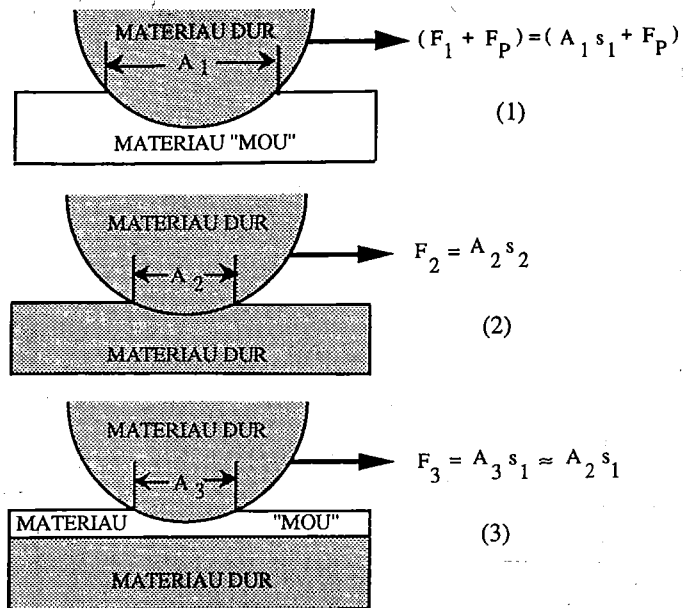
met A de werkelijke contactoppervlakte, s de afschuifsterkte van het grensvlak en F_p de zogenaamde ploegterm, zijnde de kracht die moet worden ontwikkeld om eventuele oneffenheden van het ene oppervlak doorheen het andere oppervlak te sleuren. Om de wrijving te beperken moeten zowel s , A als F_p worden geminimaliseerd. Figuur 3.3 illustreert hoe dit via het gebruik van een vast smeermiddel kan worden gerealiseerd; een hard substraat reduceert zowel A als F_p , terwijl de smeermiddellaag zorgt voor een verlaagde s .

De wrijvingscoëfficiënt μ wordt dan bekomen door beide zijden van (3.1) te delen door de aangelegde normaalbelasting L . Indien de smeermiddellaag een optimale samenstelling en dikte vertoont, kan de ploegterm worden verwaarloosd [92SINb], of

$$\mu = \frac{F_w}{L} = \frac{A \cdot s}{L} = \frac{s}{P} \quad (3.2)$$

met P de gemiddelde druk in de contactpunten. De wrijvingscoëfficiënt wordt dan bepaald door twee onafhankelijke factoren, nl. de contactdruk en de afschuifsterkte van het grensvlak.

Via een opsplitsing van de vermelde parameters in verschillende deelfacetten (bv. adhesieve wrijving versus wrijving door het over elkaar glijden van oneffenheden, puntvormige, lijnvormige of vlak-vlak contacten enz.) en het eventueel in rekening brengen van twee of meer afschuifsterktes voor verschillende substraatmaterialen en/of smeermiddelmengsels, werden verschillende uitbreidingen van de Bowden-Tabor theorie naar voor geschoven. Voor een bespreking van deze uitgebreide modellen en de invloed van de systeemparameters op het door hun beschreven



Figuur 3.3: Verlaging van de wrijvingskracht F_w ($F_1 + F_p \rightarrow F_2 \rightarrow F_3$) door gebruik van een smeermiddellaag met een lage afschuifsterkte ($s = s_1$) tussen twee harde oppervlakken ($s = s_2$ en $s_2 \gg s_1$); (werkelijke contactoppervlakte: $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$) [97PAU].

smeringsgedrag wordt verwezen naar de voormelde literatuur. De verdere analyse van enkele parameterinvloeden wordt, bij wijze van vereenvoudiging, gebaseerd op de basisvergelijkingen van Bowden en Tabor.

1. de dikte van de smeermiddellaag

De wrijvingscoëfficiënt is minimaal bij een bepaalde dikte van de smeermiddellaag en neemt toe voor lagere en hogere diktes [92SINb]. In de limiet zullen bij een te dunne laag de oneffenheden van de te smeren oppervlakken door de laag heen breken en bijdragen aan een sterke verhoging van de wrijvingscoëfficiënt. Bij een te dikke laag zal de wrijvingscoëfficiënt toenemen omwille van het zogenaamd 'intern ploegen' van de laag. Wat hieronder juist wordt verstaan is minder duidelijk. Misschien wordt hiermee aangegeven dat voor een te dikke laag de bij het transferglijden overgedragen smeermiddelbrokken relatief vrij grote afmetingen kunnen aannemen en, afhankelijk van de oriëntatie en de bindingssterktes, zich in meer of mindere mate als oneffenheden aan het glijdend grensvlak gaan gedragen. Bij een optimale filmdikte zijn de getransfereerde stukken veel dunner en zijn zij vermoedelijk beter georiënteerd in de richting die hun smerende werking het best ondersteunt (voor structurele smeermiddelen is dit volgens de richting van hun kristallografische vlakkenstructuur (§ 3.1.3)). Bovendien zal onder invloed van dit brokken-ploegen de veronderstelde Couette vloeï in de bulk van het smeermiddel (cf. smering via viskeuze vloeï, § 3.1.1.2) worden verstoord, waardoor onregelmatige materiaalvloeï een bijkomende wrijvingsfactor kan induceren.

Het algemeen gedrag van smeermiddellagen in functie van de dikte kan als volgt worden uitgedrukt:

$$\mu = \beta \cdot \frac{s_s}{P_s} + (1 - \beta) \cdot \frac{s_l}{P_{l,s}} \quad (3.3)$$

waarbij de onderschriften s en l respectievelijk verwijzen naar het substraatmateriaal en de smeermiddellaag. De eerste term geeft de wrijving weer die te wijten is aan directe metaal-metaal contacten (een fractie β van het grensvlak), de tweede term deze die veroorzaakt wordt door wrijving aan het smeermiddel-smeermiddel grensvlak. Hierbij kan $P_{l,s}$ variëren van een waarde die wordt bepaald door de hardheid van het substraatmateriaal (zeer dunne smeermiddellagen) tot een waarde die wordt bepaald door de hardheid van het smeermiddel (dikke lagen).

2. de belastingstoestand

Alhoewel voor de meeste tribologische systemen de wrijvingscoëfficiënt μ onafhankelijk is van de belasting L (wet van Amontons) wordt voor bepaalde vaste smeermiddelen toch een belastingsafhankelijk verloop waargenomen (bv. bij het gebruik van polymeerlagen of zeer dunne anorganische lagen op harde substraten) [94GAM, 88POP, 67BOW]. Indien de belastingstoestand binnen het elastisch gebied van zowel het substraatmateriaal als van het smeermiddel gelegen is, wordt veelal een dalend verloop van μ in functie van L genoteerd. De verklaring voor dit verschijnsel kan o.a. worden gebaseerd op de Hertziaanse contactmodellen [92JOH, 78CZI]. De afschuifsterkte van vaste stoffen onderworpen aan elastische drukken vertoont een drukafhankelijkheid die benaderend kan worden uitgedrukt als

$$s = s_0 + \alpha \cdot P \quad (3.4)$$

waarbij α de drukafhankelijkheid van de afschuifsterkte weergeeft. Inbrengen van vergelijking (3.4) in (3.2) geeft

$$\mu = \frac{s_0}{P} + \alpha \quad (3.5)$$

Voor elastische geconcentreerde contacten varieert de Hertziaanse druk volgens L^n met $n = 1/3$ voor een puntcontact en $n = 1/2$ voor een lijncontact. Onder Hertziaanse contactvoorwaarden varieert de wrijvingscoëfficiënt dus volgens

$$(\mu - \alpha) \propto s_0 \cdot L^{-n} \quad (3.6)$$

hetgeen het dalend verloop van μ in functie van L benaderend modelleert. De parameters s_0 en α kunnen worden bepaald op basis van wrijvingstesten die aan de elastische voorwaarden voldoen. Bij wijze van voorbeeld worden voor enkele gesputterde lagen de respectievelijke s_0 en α waardes weergegeven in tabel 3.1. Merk op dat volgens het gangbare model α de laagst haalbare wrijvingscoëfficiënt vertegenwoordigt (vgl. (3.5))

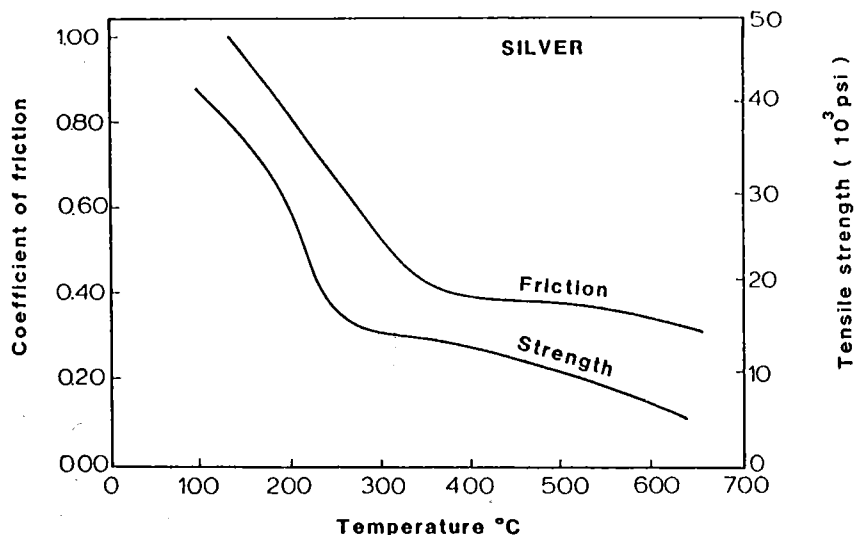
voor zeer hoge elastische contactdrukken). Alhoewel via de testmethode vrij betrouwbare waardes voor α en s_0 worden bekomen, is het niet volledig duidelijk of de gevonden waardes de afschuifsterkte van de bulk van, dan wel aan het grensvlak in de smeermiddellaag weergeven. Dit zal o.a. worden bepaald door het smeringsregime dat optreedt (§ 3.1.1.2)

laag	s_0 (MPa)	α
MoS ₂ (in droge lucht)	25	0.001
MoS ₂ (onder vacuüm)	7	0.001
H ₃ BO ₃	23	0.006
DLC (in droge lucht)	25	0.01

Tabel 3.1: Enkele voorbeelden van s_0 en α waardes voor gesputterde lagen getest onder Hertziaanse contactvoorwaarden [92SINb]. DLC's (diamantachtige lagen = Diamond Like Coatings) zijn geen smeermiddelen op zich, maar worden via chemische activatie (§ 3.1.3) gesmeerd door een film van georiënteerde alifatische koolwaterstoffen.

3. de temperatuur

De wrijvingscoëfficiënten van praktisch alle vaste stoffen dalen bij een toenemende temperatuur T . Dit gedrag komt overeen met de toenemende verzachting van materialen bij hogere temperaturen. Zo wordt in figuur 3.4 het verloop van μ voor een Ag-Ag contact en de treksterkte σ_s van Ag weergegeven in functie van T . Er wordt een duidelijke correlatie tussen μ en σ_s teruggevonden. Testen met verschillende andere materialen toonden een lineair verband tussen μ (identieke contacterende materialen) en σ_s aan [70PET]. Voor bepaalde vaste smeermiddelen werden echter sterke toe- of afnames van de wrijvingscoëfficiënt waargenomen bij welbepaalde temperaturen [81PET]. Een sterke daling van μ in functie van T kan er op wijzen dat de smering is overgegaan van vaste naar vloeibare smering (oppervlakkig gesmolten laagje) [92SINb]. Een plotse stijging van μ wijst veelal op een destructie van de laag, gewoonlijk veroorzaakt door oxidatie (bv. MoS₂ vanaf 500°C), ontbinding (grafiet vanaf 600°C), of het onthechten van de laag (bv. door een slechte adhesie).



Figuur 3.4: Het verloop van μ en σ_s van Ag in functie van T [92SINb]. (1 psi = 6.895 kPa)

Deze laatste voorbeelden duiden er reeds op dat bij een toename van T ook andere eigenschappen zullen worden beïnvloed, die eventueel het voordeel van een dalende μ kunnen teniet doen. Zo wordt voor bepaalde materialen het effect van de dalende μ technologisch teniet gedaan door de sterk toegenomen slijtage. De daling van s en σ_s houdt immers een globale verzwakking van de laag in, zodat slijtage gemakkelijker kan optreden.

De nadelige invloed van een verhoogde temperatuur op de slijtage geeft aan dat verschillende vaste smeermiddelen op zichzelf niet in staat zullen zijn om op hoge temperaturen een hoge performantie te garanderen. Alhoewel al sinds decennia het gebruik van verschillende zogenaamde hoge-temperatuur-smeermiddelen intensief wordt onderzocht en ze in een aantal toepassingen frequent worden gebruikt (o.a. enkele fluorides en sulfides, § 3.1.5 en [92SLI, 88PET, 64BRA]), is hun slijtageweerstand veeleer beperkt. Om hieraan tegemoet te komen, werden verschillende deklagen ontwikkeld waarin deze vaste smeermiddelen worden ingebouwd in een slijtageresistenter matrixmateriaal. Voor een bespreking van deze 'zelfsmerende materialen met vaste smeermiddelen' wordt verwezen naar § 3.2.

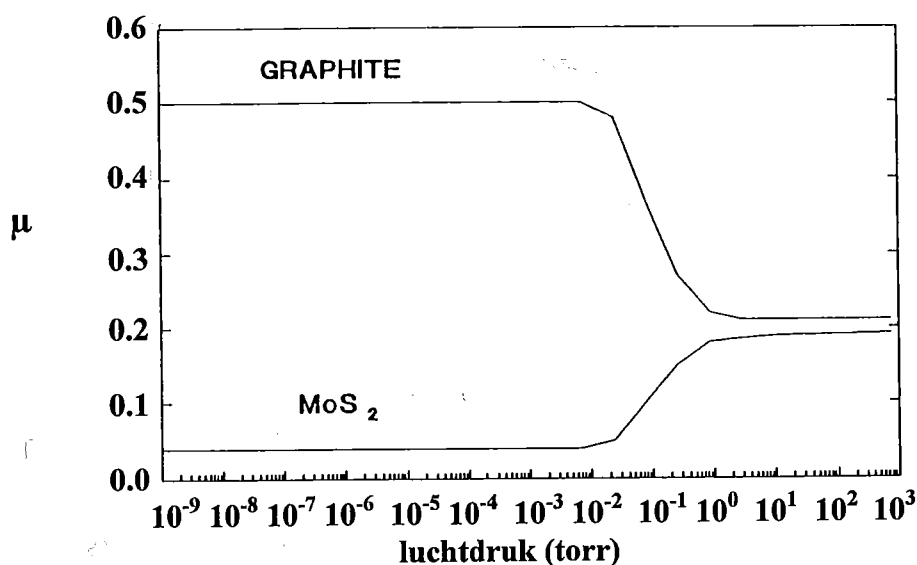
4. de omgeving

Zoals uit de voorgaande alinea's reeds is gebleken, kan de omgeving een tribologisch systeem aanzienlijk beïnvloeden. Niet alleen de omgevingstemperatuur op zich heeft belangrijke gevolgen, ook de warmtegeleiding van de omgeving [65SLI] en de relatieve vochtigheid kunnen een aanzienlijke wijziging van het tribologisch gedrag veroorzaken.

In veel gevallen wordt onder 'de invloed van de omgeving' de aan- of afwezigheid van bepaalde gassen of dampen bedoeld, waarbij deze aan- of afwezigheid al dan niet afhankelijk kan zijn van andere systeemp parameters (p , T). Eén van de historische voorbeelden is het verschil tussen grafiet en MoS_2 . Zij vertonen beiden een hexagonale structuur met zwakke secundaire bindingen tussen de primair gebonden

vlakken, waardoor ze als vast smeermiddel worden aangewend. Grafiet blijkt echter enkel optimaal te functioneren onder normale atmosferische omstandigheden, terwijl deze optimale werking onder vacuüm grotendeels verloren gaat; voor MoS_2 geldt het omgekeerde [92SLI, 91BHU, 88PET]. In figuur 3.5 wordt dit duidelijk aangegeven. Het verschil kan worden verklaard op basis van het al dan niet aanwezig zijn van vocht (de druk is dus eigenlijk de secundaire factor die in het voorgaande de relatieve vochtigheid (*RH: Relative Humidity*) bepaalt). In wezen is het de fysische adsorptie van watermoleculen tussen de glijvlakken die zal bepalen onder welke omstandigheden de smering het best verloopt. De adsorptie veroorzaakt een wijziging van de intervlakafstand en elektronenconfiguratie en een daaraan gekoppelde wijziging van de secundaire bindingssterkte [88PET]. Afhankelijk van deze wijzigingen kan zowel een gunstig (grafiet) als een nadelig (MoS_2) effect op de wrijvingscoëfficiënt ontstaan. Eén van de recentste ontwikkelingen om aan het slecht functioneren van grafiet in droge omstandigheden tegemoet te komen, is de ontwikkeling van 'gepolariseerd' grafiet [97MOL]. Geïnspireerd door de natuurlijke gepolariseerde staat van MoS_2 , worden hierbij de oppervlakken van grafietlagen bedekt met een ultradun laagje van een polair anorganisch materiaal. Deze behandeling zou toelaten om onder droge omstandigheden een wrijvingscoëfficiënt te bekomen van 0.03 in vacuüm, t.o.v. 2.0 voor niet-gepolariseerd grafiet. De fysische reden voor dit effect wordt niet vermeld. Vrijwel zeker moet deze worden gerelateerd aan de herschikking van de elektronenconfiguratie in de secundaire bindingen (zie § 3.1.5). De voormelde ontwikkeling van gepolariseerd grafiet geeft aan dat niet alleen dampen of gassen een wijziging in het smeergedrag van bepaalde smeermiddelen kunnen veroorzaken. Het gedrag van grafiet wordt bv. ook beïnvloed door additieven zoals NiCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ of Na_2MoO_4 [94GAN, 94LANa, 94LANb, 90RUF].

De omgeving zal niet enkel een invloed hebben op het smeerproces op zich, i.e. de afschuiving van kristalvlakken, maar evenzeer op andere van belang zijnde eigenschappen, zoals de adhesie. Het gepolariseerd grafiet kan ook hier als voorbeeld gelden. De additie van het polair anorganisch materiaal levert niet enkel een verlaagde wrijving op, maar ook een verbeterde hechting aan metallische substraten [97MOL].



Figuur 3.5: Schematische weergave van de invloed van de luchtdruk op μ voor grafiet- en MoS_2 lagen [92SINb]. (1 torr = $1.013 \cdot 10^5 / 760$ Pa).

De voorgaande studie van de invloed van de laagdikte, de belastingstoestand, de temperatuur en de omgeving op de wrijving en slijtage van vaste smeermiddelen, behelst slechts een beperkte selectie uit de grote groep systeemp parameters die een rol spelen. Deze vier werden echter bewust geselecteerd, in deze zin dat hun invloed in grote mate de tijdens dit doctoraat behaalde resultaten heeft beïnvloed en/of helpt verklaren (hoofdstukken 5 en 6). Andere systeemp parameters, zoals de aard en de eigenschappen van het substraat, de wijze van bewegen (bv. een op-en-neer gaande beweging versus een cirkelvormige baan) of de snelheid, werden in onze studie voor eenzelfde materiaalcombinatie steeds constant gehouden.

3.1.2. Een vergelijking met de andere smeermiddelen

Nadat in § 3.1.1 de algemene basisprincipes van vaste smeermiddelen werden toegelicht, zal in de volgende paragrafen dieper worden ingegaan op de positie die de vaste smeermiddelen ten aanzien van de andere smeermiddelen innemen (§ 3.1.2) en op de indeling die binnen de materiaalklasse ‘vaste smeermiddelen’ wordt gemaakt (§ 3.1.3). De discussie rond deze technologisch gebaseerde classificaties zal leiden tot een voorstel voor een nieuwe en vereenvoudigde indeling van de smeermiddelen, gebaseerd op de fysische verschijnselen die aan de grondslag liggen van hun smerend karakter (§ 3.1.4).

De smeermiddelen kunnen worden onderverdeeld in vier basistypes [82LAN]:

1. *Oliën*: Deze term omvat alle vloeibare smeermiddelen, waarbij zowel emulsies als minerale, natuurlijke en synthetische oliën worden beschouwd.
2. *Vetten*: Deze smeermiddelen worden gedefinieerd als oliën waaraan een viscositeit verhogend middel (verdikkingsmiddel) werd toegevoegd. Eventueel kunnen deze vetten een beperkte fractie vaste smeermiddelen bevatten.
3. *Vaste smeermiddelen*: Deze term behelst alle smeermiddelen die in hun vaste aggregatietoestand worden gebruikt. Zij worden tot hiertoe veelal als bulkmateriaal, als verf of als los poeder aangewend.
4. *Gassen*: Het gebruik van gassen als smeermiddel is typisch voor gaslaggers [94KHO]. Meestal wordt lucht gebruikt, maar in principe kan ieder gas worden aangewend indien het niet ontbindt onder invloed van de omgevingsparameters en indien het geen schade berokkent aan de laggers.

Bij aanvang van de doctoraatswerkzaamheden werd het gebruik van vaste smeermiddelen vooropgesteld. Deze keuze werd ingegeven door de superieure eigenschappen die vaste smeermiddelen vertonen onder extreme omgevingsvoorwaarden, zoals bij hoge temperaturen of lage drukken. Hun belangrijkste voor- en nadelen in vergelijking met de andere smeermiddelen kunnen als volgt worden samengevat:

a) Voordelen van vaste smeermiddelen

1. Vaste smeermiddelen vertonen praktisch geen neiging tot vloeien, kruipen of migreren. Het smeermiddel zal dus langdurig zijn functie kunnen vervullen zonder dat hierbij een snelle vervanging omwille van het verdwijnen van smeermiddel noodzakelijk is. Zo zou bv. het ingewikkeld olie-circulatiesysteem voor de smering van automotoren kunnen worden vermeden indien het smeermiddel permanent op de te smeren onderdelen zou aanwezig zijn.

2. Vaste smeermiddelen beschikken over een beperkte gevoeligheid voor verontreiniging door slijtageproducten en andere stofdeeltjes. De verminderde functionaliteit van verontreinigde oliën of de abrasie in door stof gecontamineerde gaslagers wordt bij het gebruik van vaste smeermiddelen praktisch niet teruggevonden.
3. Vaste smeermiddelen zullen op hun beurt de aangrenzende producten of omgeving niet of slechts beperkt contamineren. Zowel hun mechanische eigenschappen als hun chemische inertie waarborgen dat zij, zelfs onder extreme omgevingsvoorwaarden (cf. supra), quasi niet ontbinden of reageren met de hun omgevende fasen. Dit is o.a. van belang voor medische toepassingen of in de voedingsindustrie, waar oliecontaminatie ten alle tijde moet worden vermeden [97PAU].
4. De zeer lage ontbindingswaarschijnlijkheid maakt verschillende vaste smeermiddelen geschikt voor het gebruik in hoog vacuüm. In deze zin worden zij o.a. gebruikt in allerlei componenten voor de ruimtevaart [92ZHA, 90ROB].
5. De meeste vaste smeermiddelen beschikken over een hoge temperatuurbestendigheid (200 tot 1000°C, ten opzichte van maximaal 150 à 230°C voor oliën [92SLI, 91KAM]). Zo werd reeds veelvuldig onderzoek verricht naar het gebruik van vaste smeermiddelen in adiabatische dieselmotoren [91KAM] of bij verspanende bewerkingen [93REC].
6. Omwille van de vaste toestand en een hoge structurele sterkte kunnen bepaalde vaste smeermiddelen worden verwerkt tot componenten. Zo zijn bepaalde gesofisticeerde lagers volledig opgebouwd uit een vast smeermiddel en dient geen extra smering te worden voorzien [89CAR].
7. Vaste smeermiddelen vertonen doorgaans een hoge stabiliteit in een radioactieve omgeving. In nucleaire installaties wordt hiervan dankbaar gebruik gemaakt voor het smeren van allerlei cruciale componenten [64BRA].
8. Een vaste smeermiddelfilm blijft volledig intact bij hoge belastingen, lage snelheden of trillingen. Vloeistoffilmen zijn veel gevoeliger aan variaties in deze belastingparameters en kunnen, bv. bij het stijgen van de aangelegde belasting of bij een temperatuurstijging, worden onderbroken.
9. De stabiliteit van vaste smeermiddelen garandeert hun onmiddellijke werking na langdurige stilstand. Zo kunnen pompen of motoren na een langdurige stilstand hun werking onmiddellijk terug opnemen zonder eerst een doorgedreven reiniging en smering te moeten doorvoeren. Dit kan bv. van belang zijn voor dieselaggregaten die als noodvoeding in verschillende bedrijven worden aangewend. Indien zij met vaste smeermiddelen worden gesmeerd, zouden de nu noodzakelijke periodieke controles kunnen worden vermeden zonder hierbij de te garanderen noodstart in het gedrang te brengen.

b) Nadelen van vaste smeermiddelen

1. Het is moeilijk of zelfs onmogelijk om de vaste smeermiddelen als dusdanig op de te smeren component aan te brengen. Een volledige demontage van de machine is veelal vereist om de smering te kunnen doorvoeren. Bovendien is het aanbrengen van het smeermiddel op componenten met een ingewikkelde vorm (bv. tandwielen) minder evident in vergelijking met een eenvoudige onderdompeling in een vloeibaar smeermiddel.

2. Gezien hun functie is de slijtagebestendigheid van vaste smeermiddelen doorgaans zeer laag. Zodoende beschikken vaste smeermiddellagen over een beperkte gebruiksduur en dienen zij periodiek te worden hernieuwd. Componenten die volledig uit een vast smeermiddel werden opgebouwd (cf. voordeel 6) beschikken in deze zin over een beperkte levensduur en worden dan ook enkel aangewend in toepassingen waar deze beperkte levensduur geen problemen oplevert (bv. kortstondig en éénmalig gebruikte componenten in de ruimtevaartindustrie) of waar de componenten op een snelle en eenvoudige wijze kunnen worden vervangen.
3. Omwille van de beperkte thermische geleiding van verschillende vaste smeermiddelen dient de glijdingssnelheid te worden beperkt. Een te hoge snelheid zal een oververhitting en ontbinding van het smeermiddel veroorzaken. Bepaalde vaste smeermiddelen vertonen echter wel een goede thermische geleiding (bv. grafiet) en kunnen dan voor hoge glijdingssnelheden worden weerhouden.
4. Het verschil in thermische uitzettingscoëfficiënt tussen het vaste smeermiddel en het materiaal waarop het wordt aangebracht, kan aanzienlijk hoog zijn. Hierdoor kunnen op hogere temperaturen dichtingsproblemen ontstaan.

De mate waarin de hiervoor vermelde voor- en nadelen een rol spelen, is vanzelfsprekend afhankelijk van de verschillende systeemp parameters (cf. supra); niet alleen de aard en de eigenschappen van het gebruikte smeermiddel, maar evenzeer de omgevingsparameters, de belastingstoestand en de eigenschappen van de te smeren materialen zullen bepalen in welke mate een bepaald smeermiddel geschikt is om aan de vooropgestelde wrijvings- en slijtagemoeilijkheden het hoofd te bieden. De selectie van het smeermiddel dient dus te worden gekaderd in het totale systeem waarbinnen het wrijvingskoppel opereert.

3.1.3. Vaste smeermiddelen geclassificeerd: van omslachtigheid naar eenduidigheid

De verzameling van vaste smeermiddelen kan worden ingedeeld op basis van verschillende criteria: metallische versus niet-metallische smeermiddelen, organische versus anorganische verbindingen, éénfasige versus composietsmeermiddelen, wel of niet hoge-temperatuursbestendig. Vanuit een toepassingsgericht standpunt, waarbij wordt uitgegaan van de functie van vaste smeermiddelen, nl. het verlagen van de wrijvingscoëfficiënt, lijkt het echter het meest aangewezen om de classificatie door te voeren op basis van de eigenschappen die het smerend karakter van de verschillende vaste smeermiddelen verklaren. E.R. Braithwaite stelde hiertoe de volgende classificatie voor [64BRA]:

1. structurele smeermiddelen,
2. mechanische smeermiddelen,
3. zepen,
4. chemisch actieve smeermiddelen,
5. materialen in ontwikkeling en
6. refractairen, keramieken en glas.

Op basis van een gedetailleerde discussie van de verschillende types, kan echter worden aangetoond dat deze indeling op bepaalde punten inconsequent en te omslachtig is.

De '*structurele smeermiddelen*' danken hun smerende werking aan hun anisotrope gelaagde kristalstructuur, waarbij de atomaire bindingssterkte tussen de lagen lager ligt dan deze in de lagen. Door het klieven tussen de verschillende lagen wordt de

smering geïnduceerd. Het meest gekende voorbeeld van deze familie is grafiet. Andere voorbeelden zijn MoS_2 , talk, mica en verschillende anorganische zouten. Voor het experimenteel gedeelte van dit doctoraat werd o.a. hexagonaal BN aangewend. In § 3.1.5.1 wordt dit smeermiddel uitgebreid besproken.

De '*mechanische smeermiddelen*' vertonen een isotrope lage afschuifsterkte, waardoor zij gemakkelijk en quasi onafhankelijk van hun oriëntatie over het te smeren oppervlak worden uitgespreid. Volgens Braithwaite kan deze klasse op zijn beurt worden ingedeeld in de groep van de metalen (Ag, Au, Pb, ...) en deze van de polymeren.

Of deze laatste groep materialen effectief over een "isotrope" lage afschuifsterkte beschikt, valt echter sterk te betwijfelen. De voor polymeren karakteristieke moleculaire ketenstructuur houdt immers veelal in dat de atomaire bindingssterkte tussen de ketens zwakker is dan deze binnen een keten, hetgeen allesbehalve een isotroop afschuifgedrag doet veronderstellen. Afhankelijk van de volumeverhouding en de geometrische configuratie van de kristallijne en amorfe gebieden in een polymeer, zal de anisotropie zich meer of minder laten gelden. De oorzaak voor het goed smerend gedrag van verschillende polymeren, zoals polyethyleen, nylon of teflon, moet op moleculair niveau worden gerelateerd aan een combinatie van de anisotrope ketenstructuur (structureel effect) en een zekere mate van hysteresis in hun vervormingsgedrag (energiedissipatie) [94BOO].

Er zijn ook verschillende niet-metallische verbindingen met een isotrope lage afschuifsterkte voorhanden die evenzeer als mechanische vaste smeermiddelen kunnen worden gecatalogeerd. CaF_2 en BaF_2 zijn hiervan de best gekende voorbeelden, maar ook bepaalde oxides, zoals tetragonaal PbO , vertonen de vereiste karakteristieken. Door Braithwaite worden deze smeermiddelen gecatalogeerd in de klasse van de refractairen en keramieken, maar in essentie is hun smerend karakter te wijten aan een mechanisch effect. Bij wijze van voorbeeld zal in § 3.1.5.2 het gebruik van CaF_2 als vast smeermiddel in meer detail worden toegelicht.

'Zepen' worden door Braithwaite als een aparte klasse van vaste smeermiddelen aangeduid. Nochtans zijn zepen vetzuren die door vermenging met viscositeit verhogende middelen in solide vorm worden gebracht. In deze zin hebben zij weliswaar een vaste vorm en kunnen zij dus als vaste smeermiddelen worden aanzien, maar de oorzaak van hun smerende werking is veeleer terug te brengen tot het mechanisme dat bij vetten voor de smering instaat. Dit wordt bevestigd door Lansdown, die zepen onder de vetten classificeert [82LAN].

'*Chemisch actieve vaste smeermiddelen*' ontstaan in-situ aan het te smeren oppervlak door reactie van aan het oppervlak aanwezige componenten met in de omgeving aanwezige substanties en/of onder invloed van andere omgevingsparameters. Zo zal bij 300°C een Mo houdend oppervlak reageren met H_2S ter vorming van MoS_2 [64BRA]. Een recenter voorbeeld is de vorming van smerende boorzuur filmen (H_3BO_3) op boorcarbide of geboreerde staaloppervlakken [96ERD, 95ERD]. Een ander voorbeeld is de hitte-geïnduceerde reactie van MoS_2 met PbO (beide smeermiddelen bij lage temperatuur) ter vorming van PbMoO_4 , hetgeen als smeermiddel bij hogere temperaturen (getest bij 700°C) kan worden aangewend [94ZAB]. Het smerend reactieproduct is echter steeds te catalogeren als een structureel of een mechanisch vast smeermiddel, zodat ook hier moeilijk van een aparte klasse vaste smeermiddelen kan worden gesproken.

Onder '*materialen in ontwikkeling*' worden die vaste smeermiddelen geënclassificeerd die nog in het onderzoeksstadium verkeren en waarvan de testresultaten veelal vertrouwelijk worden behandeld [64BRA]. Het betreft hier voornamelijk composieten van allerhande materialen met bepaalde vaste smeermiddelen, waardoor specifieke effecten kunnen worden bekomen. Dit experimentele werk situeert zich voornamelijk binnen ruimtevaartkringen (bv. [98SUR, 95BEM]). Ook de in dit doctoraat voorgestelde zelfsmerende deklagen zouden hieronder kunnen worden geënclassificeerd. Waarom Braithwaite deze materialen als een aparte klasse van vaste smeermiddelen definieerde is echter niet duidelijk. De gebruikte smeermiddelen zijn immers op hun beurt te classificeren als structureel of mechanisch, zodat ook de klasse van de '*materialen in ontwikkeling*' eerder een extra complicatie dan wel een extra verduidelijking in de classificatie van de vaste smeermiddelen inhoudt.

Refractairen, keramieken en glas: Waarom Braithwaite blijkbaar alle refractairen en keramieken onder de noemer 'vaste smeermiddelen' classificeert, is niet meteen duidelijk. Waarschijnlijk moet de reden worden gezocht bij de hoge hardheid die deze materialen veelal bezitten. Hierdoor zal het tegenlichaam (TL) zeer moeilijk in het oppervlak kunnen penetreren en zal de verminderde contactoppervlakte een verlaagde wrijving en slijtage induceren. Dit laatste is echter alleen het geval indien beide partners in het wrijvingskoppel een gelijkaardige hardheid bezitten of indien het keramisch oppervlak zeer glad is. In andere omstandigheden zullen de oneffenheden van het keramisch oppervlak in het zachtere oppervlak binnendringen, met een verhoogde wrijving en slijtage tot gevolg. Indien ervan wordt uitgegaan dat het smerend materiaal tussen de te smeren oppervlakken wordt aangebracht, tonen analoge redeneringen aan dat dit voor refractairen en keramieken enkel verantwoord zou zijn indien beide wrijvingspartners eenzelfde of hogere hardheid zouden bezitten dan het aangebrachte smeermiddel; enkel keramieken (of refractairen) die een uitzonderlijk lage hardheid en een goede adhesie met minimaal één van de beoogde substraten vertonen, zouden dus in het algemeen als vast smeermiddel in aanmerking kunnen komen. Dergelijke keramische materialen zijn inderdaad voorhanden (o.a. PbO en bepaalde fluorides en sulfides, cf. supra en § 3.1.5), maar ze vormen binnen de gehele groep van keramische materialen eerder de uitzondering dan de regel; bovendien kunnen deze materialen op hun beurt bij de structurele of mechanische smeermiddelen worden ingedeeld. Het benoemen van 'alle' refractairen en keramieken als vast smeermiddel is voorbarig en moeilijk te verantwoorden.

De smerende werking van glas is te verklaren op basis van de verzachting die onder invloed van een verhoogde temperatuur (wrijvingswarmte en/of extern aangelegd) zal optreden. Vanaf de glastransitietemperatuur neemt de sterkte van glas sterk af en kan het zich als een hoog viskeus materiaal tussen de oppervlakken uitspreiden. Onder deze voorwaarden zal het glas zich dan als een hydrodynamisch smeermiddel gedragen [92SLI, 64BRA]. Glas wordt ook aangehaald als een mogelijk smeermiddel voor toepassingen bij temperaturen beneden de glastransitie, met andere woorden bij lage omgevingstemperaturen en waarbij de snelheid zodanig laag is dat quasi geen wrijvingswarmte ontstaat [64BRA]. De reden voor het smerend karakter moet hierbij worden gerelateerd aan de hoge hardheid van glas. Hierbij kan dan worden verwezen naar de voorgaande beschouwingen met betrekking tot de keramieken en in deze zin kan glas dan niet als een vast smeermiddel worden aanzien.

Op basis van de bemerkingen die ten aanzien van de indeling van Braithwaite werden geformuleerd, kan worden besloten dat deze indeling eerder gebaseerd is op een

“observatie” van een smerende werking van een vaste stof, dan wel op een beredeneerde studie van de fysische oorzaken die aan de smerende werking van deze vaste stoffen ten grondslag liggen. Enkel de structurele en de mechanische vaste smeermiddelen kunnen als “echte” vaste smeermiddelen worden weerhouden. Zepen dienen als vetten te worden beschouwd. De definiëring van ‘chemisch actieve vaste smeermiddelen’ en ‘materialen in ontwikkeling’ leidt uiteindelijk toch tot producten waarvan de werking tot het structurele en/of mechanische te herleiden is. Slechts enkele keramieken komen als structureel of mechanisch vast smeermiddel in aanmerking. Glas vertoont enkel een smerende werking bij hoge temperaturen, waarbij het zich dan als een soort viskeuze olie (hydrodynamische smering) gedraagt. Zoals reeds bij de definiëring van vetten en bij de uitleg in verband met polymeren werd vermeld, moeten bepaalde smeermiddelen als een combinatie van verschillende types smeermiddelen worden aanzien en zijn er in dergelijke gevallen synergetische effecten aanwezig die de smering bijkomend bevorderen (zie o.a. § 3.1.5.2).

3.1.4. De classificatie van smeermiddelen herzien

Er wordt voorgesteld om de door Lansdown vooropgestelde indeling (§ 3.1.2: oliën, vetten, vaste smeermiddelen en gassen) [82LAN] aan te passen. De term “olie” wordt vervangen door “hydrodynamische smeermiddelen”. De classificatie van de smeermiddelen wordt hierdoor eenduidiger, vermits deze term ook alle smerende oliederivaten omvat. Bovendien werd aangetoond dat voor verschillende tribologische systemen water als hydrodynamisch smeermiddel kan fungeren [98LI, 98WON, 97DRE], waardoor de voorgestelde naamsverandering bijkomend wordt verantwoord. Vermits vetten (*waaronder de zepen*) als oliederivaten kunnen worden bestempeld, zullen zij eveneens onder de noemer van hydrodynamisch smeermiddel worden geclassificeerd (Merk wel op dat eventueel vaste smeermiddelen aan vetten kunnen worden toegevoegd om de draagkracht en de smerende eigenschappen van de vetten aan te passen aan de technologische noden). Een bijkomende onderverdeling van de vaste smeermiddelen in “structureel” of “mechanisch” vervolledigt de nieuwe indeling van de smeermiddelen. Samengevat kunnen dus de volgende smeermiddelklassen worden onderscheiden:

1. *hydrodynamische smeermiddelen,*
2. *vaste smeermiddelen,*
 - 2.a. *structurele vaste smeermiddelen,*
 - 2.b. *mechanische vaste smeermiddelen,*
3. *gassen.*

Alle smeermiddelen behoren tot één van deze categorieën of kunnen als een derivaat of mengvorm van basistypes 1 en 2 worden beschouwd. Deze indeling biedt, in vergelijking met de hiervoor aangehaalde classificaties, een meer eenduidige opdeling van de smeermiddelen in functie van de fysische principes die aan de basis liggen van hun smerende werking.

De twee types vaste smeermiddelen zullen in de volgende paragraaf concreet worden geïllustreerd op basis van twee welbepaalde smeermiddelen, i.e. hexagonaal BN als structureel en CaF_2 als mechanisch vast smeermiddel. Voor een uitgebreid overzicht van alle bestaande smeermiddelen, hun eigenschappen en hun toepassingsgebieden wordt verwezen naar de catalogi van de voornaamste producenten en naar de wetenschappelijke literatuur [94BOO, 92SINa, 92SLI, 91BHU, 82LAN, 64BRA].

3.1.5. Hexagonaal BN en CaF_2 als vast smeermiddel

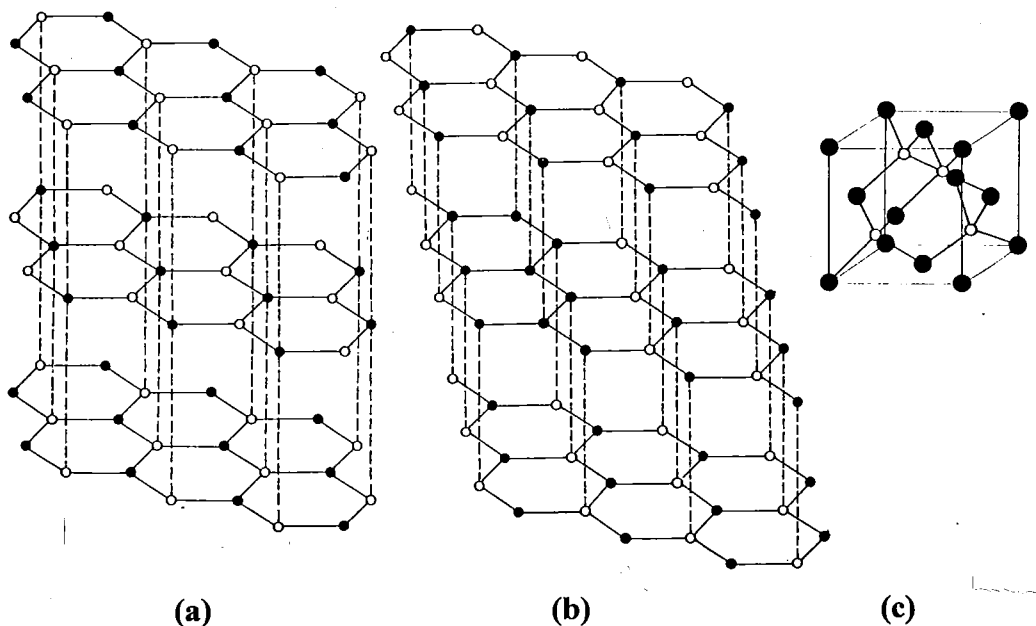
Ter illustratie van het voorgaande en vooruit blikkend op de experimentele productie en analyse van zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen (hoofdstukken 4, 5 en 6) wordt de smerende werking van hexagonaal BN (structureel vast smeermiddel) en van CaF_2 (mechanisch vast smeermiddel) geanalyseerd en geïllustreerd. Beide materialen kunnen als typevoorbeelden van hun respectievelijke klasse worden aanzien.

3.1.5.1. Hexagonaal BN als structureel vast smeermiddel

De chemische component boornitride komt voor in drie structurele modificaties, een hexagonale, een kubische (diamant-structuur) en een trigonale (wurtziet-type) (figuur 3.6). Bij normale druk is de kubische vorm stabiel tot 225°C . Bij hogere temperaturen is de hexagonale vorm stabiel. Het derde type is enkel stabiel bij hoge drukken (>110 kbar) [90MAS]. De grens tussen kubisch en hexagonaal (225°C) dient echter als een zuiver theoretische waarde te worden aanzien. In de praktijk is het zo dat hexagonaal BN via klassieke poedermetallurgische weg in een onder atmosferische omstandigheden stabiele vorm kan worden bekomen [97HUB, 89CAR, 64BRA].

Zowel structureel als mechanisch vertonen het hexagonaal en het kubisch BN een sterke verwantschap met respectievelijk grafiet en diamant (volledig C rooster). De toepassingen zijn dan ook quasi gelijklopend. De enorm hoge hardheid van kubisch BN en diamant maken van hen de ideale snijgereedschappen voor het bewerken van harde materialen (keramieken, stellieten) [94KOM]. De zwakke bindingen tussen de hexagonale vlakken maken dan weer dat grafiet en hexagonaal BN als goede vaste smeermiddelen bekend staan (hexagonaal BN wordt in vaktermen ook wel bestempeld als 'wit grafiet' [94KOL, 64BRA]). Nochtans zijn er enkele belangrijke 'systeem'-afhankelijke verschillen tussen beide smeermiddelen te onderkennen.

Zoals in § 3.1.1.3 reeds werd vermeld, zal de wrijvingscoëfficiënt van grafiet sterk toenemen bij temperaturen boven $\pm 100^\circ\text{C}$ (desorptie van geadsorbeerd vocht) en



Figuur 3.6: Drie structurele modificaties van boornitrides [94KOL]:
(a) hexagonaal, (b) trigonaal en (c) kubisch (diamantstructuur)

treedt ontbinding op vanaf 600°C. Boornitride^(3.2) vertoont daarentegen een lagere wrijving bij afwezigheid van geadsorbeerde substanties en/of bij hogere temperaturen en kent een hogere temperatuurbestendigheid (trage oxidatie vanaf 700°C, inert tot 1400°C in een reducerende atmosfeer [48KIR]). Volgens Braithwaite [64BRA] daalt de wrijvingscoëfficiënt van BN lagen bij kamertemperatuur (KT) van 0.70 tot 0.50 na een ontgassing in vacuüm. Een gelijkaardige daling wordt waargenomen bij opwarming tot 500°C en een verdere daling tot 0.35 wordt geïnduceerd bij opwarming tot 1000°C. Lansdown meldt bij temperaturen tussen 350 en 1000°C echter een wrijvingscoëfficiënt tussen 0.2 en 0.3 [82LAN]. De catalogus van een BN producent vermeldt, zonder verdere specificatie van de overeenkomstige temperaturen of andere systeemvoorwaarden, coëfficiënten variërend van 0.2 tot 0.7 [89CAR]. De variatie in wrijvingscoëfficiënten die bij de verschillende bronnen wordt teruggevonden, geeft opnieuw aan dat de systeem-parameters een vooraanstaande rol spelen bij de studie van tribologische processen. Ondanks deze variatie, kan toch een algemeen dalende tendens van μ in functie van T worden onderkend of, na herleiding tot de fysische oorzaak, een dalende tendens van μ in functie van een afnemend gehalte aan geadsorbeerde gasen of dampen.

De vermelde gevoeligheden van grafiet en BN ten aanzien van ad- en desorptie kunnen worden gerelateerd aan de elektronenconfiguratie die tussen de respectievelijke hexagonale kristalvlakken wordt teruggevonden. De intervlakbindingen van grafiet worden gekenmerkt door een hoog-reactief elektronenveld (C: $1s^2 2s^2 2p^2$ met sp^2 hybridisatie, 1 elektron van de tweede schil voor elke orbitaal). In zuivere toestand (zonder gasvormige verontreinigingen) veroorzaakt dit een hoge bindingssterkte en dus een vrij hoge wrijvingscoëfficiënt. Bij adsorptie van gasen kan er echter interactie met de π -elektronen van de sp^2 hybridisatie optreden en wordt de bindingssterkte overeenkomstig ondermijnd. Bij toenemende temperatuur (ontgassing) stijgt dus de wrijvingscoëfficiënt van grafiet. Bij BN zijn er geen vrije elektronen beschikbaar (B: $1s^2 2s^2 2p^1$, N: $1s^2 2s^2 2p^3$, beide in sp^2 hybridisatie). Alle elektronen van de tweede schil worden, met uitzondering van het s elektronenpaar van N, gebruikt om de bindingen tussen B en N in een hexagonaal kristalvlak te verzorgen. Het resterende elektronenpaar versterkt de binding tussen de kristalvlakken. Door de afwezigheid van de vrije π -elektronen kan er geen interactie met geadsorbeerde moleculen ontstaan en zal de wrijvingscoëfficiënt, uitgaande van een vrij hoge waarde op KT ($\mu = 0.7$), een klassiek dalend verloop in functie van T vertonen (cf. § 3.1.1.3). Dit verschil in elektronenconfiguratie verklaart tegelijkertijd het verschil tussen de hoge elektrische geleiding van grafiet en de elektrisch isolerende eigenschappen van BN.

In tegenstelling tot grafiet, zal de adsorptie van gasen of andere componenten veelal een nadelig effect vertonen op de wrijvingscoëfficiënt van BN. Deze nadelige invloed moet niet worden gerelateerd aan een wijziging in de elektronenconfiguratie, maar aan de reacties die de geadsorbeerde componenten met het BN kunnen ondergaan. De overeenkomstige reactieproducten kunnen op zich de wrijving verhogen of kunnen de mechanische stabiliteit van het BN zodanig ondermijnen dat de slijtagesnelheid sterk toeneemt. Zo wordt BN gehydrolyseerd in kokend water, is het licht oplosbaar in zwakke zuren en lost het volledig op in geconcentreerd zwavel-, chloor- en fluorzuur [64BRA, 48KIR]. BN oxideert licht vanaf 700°C, met B_2O_3 als reactieproduct. Merk hierbij op dat B_2O_3 vanaf 750°C een smerende werking analoog aan deze van glas kan

^(3.2) Met BN/Boornitride wordt vanaf hier de hexagonale variant bedoeld, tenzij anders vermeld.

vertonen (hydrodynamische smering, cf. § 3.1.3), zodat als secundair effect toch een gelijkaardige of zelfs verlaagde wrijvingscoëfficiënt kan worden bekomen. B_2O_3 kan op zijn beurt hydrolyseren bij contact met een vochtrijke atmosfeer, met de vorming van boorzuur (H_3BO_3) tot gevolg. Deze verbinding is, naar analogie met BN, een structureel vast smeermiddel dat veelal via in-situ reactie aan het te smeren oppervlak wordt gecreëerd. Zo werd het gedetecteerd aan B_4C oppervlakken na een oppervlakkige oxidatie van het carbide bij opwarming tot $800^\circ C$ en de daaropvolgende afkoeling in een vochtige atmosfeer [96ERD] of aan geboreerde staaloppervlakken na een analoog reactieverloop [95ERD]. Veelal wordt bij dergelijke studies echter geen aandacht besteed aan de corrosieve en toxische natuur van boorzuur [92LEW]; deze factor mag zeker niet uit het oog worden verloren indien boorzuur op zich wordt gebruikt of indien het, zoals bij het gebruik van BN of B_2O_3 , zou kunnen worden gevormd tijdens het operationele stadium van bepaalde applicaties.

Tenslotte kan nog worden vermeld dat in het departement Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde (MTM) van de KU-Leuven niet enkel tijdens dit doctoraat een beroep werd gedaan op het vaste smeermiddel BN, maar dat het sinds verschillende jaren ook vanuit een zuiver technisch oogpunt wordt aangewend. In navolging van de glasindustrie, waar suspensies van BN als anti-kleefmiddel en smeermiddel in matrijzen worden aangewend [48KIR], wordt het voor dezelfde doeleinden gebruikt in de heetpers. Deze heetpers wordt o.a. aangewend voor de productie van vezel vertaaide glas- en glaskeramiek-composieten [93VOS] of diffusiekoppels.

3.1.5.2. CaF_2 als mechanisch vast smeermiddel

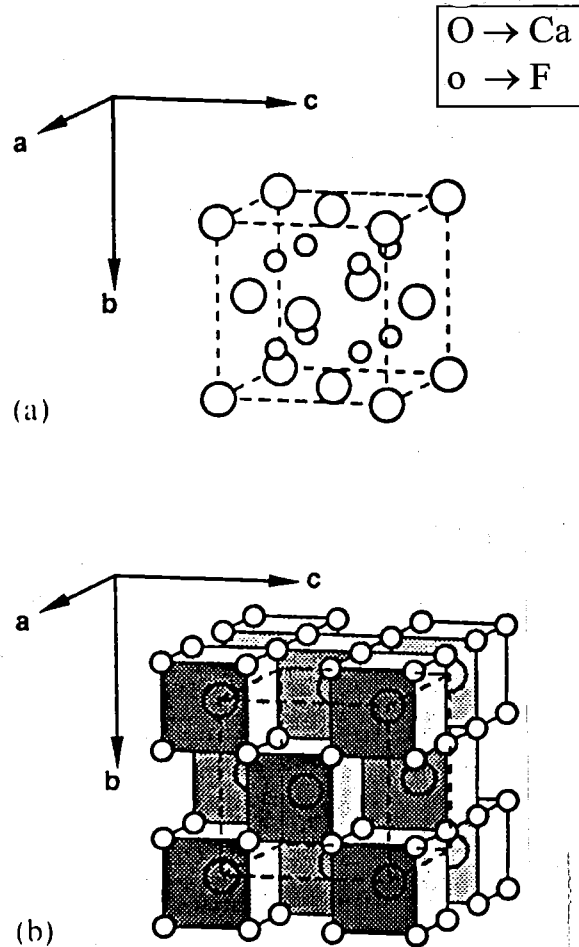
Reeds decennia geleden werd ondervonden dat fluorides van de alkalimetalen en de aardalkalimetalen (zoals BaF_2 en CaF_2) relatief zacht waren en een lage abrasiviteit vertoonden. Omwille van deze interessante combinatie van eigenschappen werd het gebruik van deze fluorides als vast smeermiddel vooropgesteld. Sliney en zijn medewerkers toonden de wetenschappelijke haalbaarheid van dit idee aan en bewezen tegelijkertijd dat deze fluorides beschikken over een hoge thermodynamische stabiliteit, zowel in sterk oxiderende als in sterk reducerende milieu's [97PAU, 65SLI].

Uit deze ruime klasse van materialen werd initieel het meeste aandacht besteed aan CaF_2 , voornamelijk omwille van de aanwezigheid van een octaëdrisch perfect kliefvlak in het kristal-rooster [65SLI, 48KIR]. De éénheidscel van dit rooster wordt weergegeven in figuur 3.7.a. Zoals figuur 3.7.b aangeeft, kan het CaF_2 rooster worden onderverdeeld in twee subroosters, i.e. een kubisch vlakken gecenterde structuur voor de Ca atomen en een zuiver kubische structuur voor de F atomen [94KOL, 94SWA]. Ten opzichte van een Ca atoom vormen 8 F atomen een kubus met het Ca atoom als centrum, waarbij de zijde van een kubus de helft bedraagt van de roosterparameter, of in andere woorden: de CaF_2 structuur kan worden beschreven als een perfect kubisch F rooster, waarbij in het centrum van een kubus de aanwezigheid van een Ca atoom alterneert met een lege ruimte. Deze structuur wordt eveneens teruggevonden bij bepaalde andere bifluorides (bv. BaF_2), sommige dioxides (bv. ZrO_2 of SnO_2), enkele fosfides (Rh_2P) en sommige carbides (Be_2C); voor de twee laatste vormen dient de positie van an- en kationen te worden omgewisseld. Omwille van deze verwantschap wordt bv. de door plastische vervorming geïnduceerde oppervlaktevermoeiing van ZrO_2 bestudeerd op basis van het verwante gedrag van CaF_2 . Dit wordt ingegeven

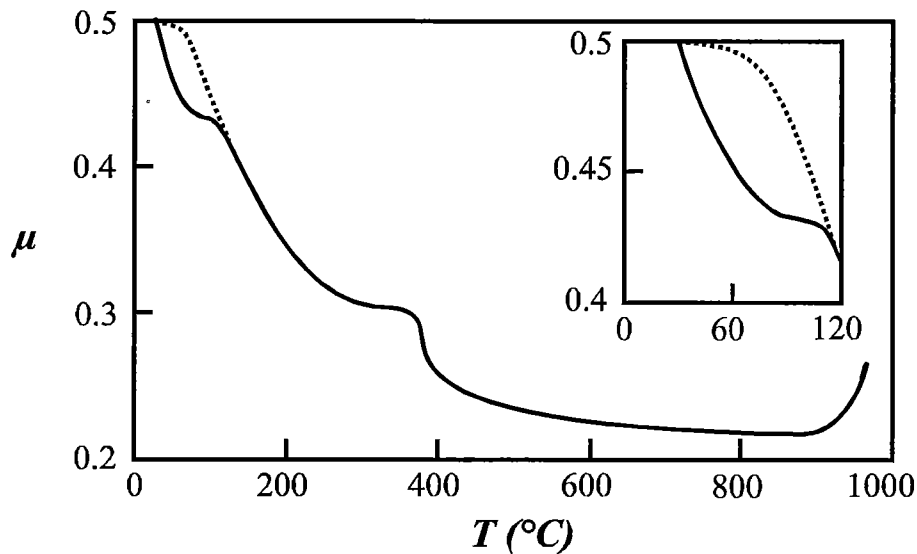
door de betere etsbaarheid van het fluoride ten opzichte van het oxide, waardoor de dislocatieverdeling beter kan worden blootgelegd [97MAE].

De aanwezigheid van het octaëdrisch perfect klieflak $\{111\}$ suggereert een lage isotrope afschuifsterkte en bijgevolg een lage wrijving [65SLI]. Nochtans kent CaF_2 een vrij hoge wrijvingscoëfficiënt bij kamertemperatuur en $\text{RH} = 50\%$ (naargelang de systeemparameters $\mu = 0.4$ à 0.6), gevolgd door een daling volgens het klassieke μ -T verloop (§ 3.1.1.3) tot ongeveer 400°C . Bij deze temperatuur treedt een plotse daling van μ op (hetgeen overeenkomt met de gestelde minimale temperatuur voor smering met CaF_2 [92SLI]), opnieuw gevolgd door een verdere afname volgens het klassiek dalend verloop in functie van T (naargelang de systeemparameters $\mu = 0.2$ à 0.4 bij 500°C , $\mu = 0.15$ à 0.3 bij 800°C) [97PAU, 92SLI]. Vanaf 900°C treedt verdamping en oxidatie van CaF_2 op, met een sterke toename van μ tot gevolg. Dit verloop wordt schematisch weergegeven in figuur 3.8.

De hoge wrijvingscoëfficiënt van CaF_2 bij KT kan o.a. worden gerelateerd aan het hygroscopisch karakter van CaF_2 [96ALD, 65SLI]. Dit effect zal geleidelijk verdwijnen naarmate de temperatuur toeneemt totdat, bij ongeveer 100°C , alle vocht is geëlimineerd. Recent werd aangetoond dat in CaF_2 een verandering van het preferentieel afschuifstelsel plaatsvindt bij 90°C : van een $\{001\}\langle 110 \rangle$ slipsysteem bij kamertemperatuur naar de verwachte isotrope afschuiving in het $\{111\}$ vlak vanaf 90°C [97MAE]. Deze gegevens werden echter bekomen op basis van indentatietesten op CaF_2 ééncrystallen en leveren in deze zin een sterk afwijkende systeemssituatie op ten opzichte van slijtage-omstandigheden. Of de wijziging van het slipsysteem iets te maken heeft met de aanwezigheid van geadsorbeerde dampmoleculen, die de bindingssterkte van de $\{001\}$ vlakken dan zodanig zouden verlagen dat de afschuiving gemakkelijker over deze vlakken kan plaatsgrijpen, kan dus niet met 100% zekerheid worden gesteld. Het feit dat de indentatietesten werden uitgevoerd in normale atmosferische omstandigheden (kamertemperatuur, $\text{RH} = 50\%$) ondersteunt echter deze redenering. De invloed van deze wijziging van het slipsysteem op μ werd niet verder gespecificeerd. Vermits wordt overgegaan naar een perfect klieflak kan



Figuur 3.7: Kristalrooster van CaF_2 ; (a) de eenheidscel en (b) onderverdeling in een Ca- en een F-subrooster [94SWA].



Figuur 3.8: Schematische weergave van de wrijvingscoëfficiënt (μ) van CaF_2 in functie van de temperatuur (T) (samengesteld op basis van [97MAE, 97PAU, 92SLI, 65SLI]). Volle (stippel-) lijn: met (zonder) verandering van slipsysteem bij 90°C . De waarden voor μ zijn richtinggevend, maar geenszins absoluut (zie tekst).

worden verwacht dat een vrij plotse verlaging van de wrijving optreedt, maar dit werd nog niet experimenteel bevestigd. Voor het gebied van KT tot $\pm 100^\circ\text{C}$ worden in figuur 3.8 dan ook twee mogelijke scenario's weergegeven, respectievelijk met (volle lijn) en zonder (stippellijn) verandering van het slipsysteem bij 90°C . In dit laatste geval wordt ervan uitgegaan dat afschuiving volgens het octaëdrisch perfecte kliefvlak $\{111\}$ het enig actieve slipsysteem is van KT tot 400°C . Omwille van het hygroscopisch effect zal de wrijvingscoëfficiënt initieel slechts zwak dalen, om geleidelijk aan sterker af te nemen en bij het klassieke verloop van μ in functie van T aan te sluiten.

De sterke daling van μ bij $T = 400^\circ\text{C}$ kan met grotere zekerheid aan een gewijzigde kristallografische afschuifsituatie worden gekoppeld. Pauleau meldt immers een brosd-uctiel overgang van CaF_2 bij 400°C [97PAU]. Deze overgangen worden gekenmerkt door een sterk verhoogde dislocatiemobiliteit, die o.a. wordt gerelateerd aan een toenemend aantal slipsystemen.

De fysische en chemische verschijnselen die een effect hebben op de wrijvingscoëfficiënt van CaF_2 in functie van de temperatuur, kunnen nu als volgt worden samengevat:

- ◇ *van KT tot 90°C :* 'glijden volgens het $\{001\}\langle 110 \rangle$ slipsysteem' OF 'glijden over de $\{111\}$ perfecte kliefvlakken, met initieel een extra bijdrage aan μ , o.a. vanwege het hygroscopisch karakter van CaF_2 ';
- ◇ *van 90°C tot 400°C :* 'glijden over de $\{111\}$ perfecte kliefvlakken';
- ◇ *van 400°C tot 900°C :* 'Activering van bijkomende slipsystemen';

In de voorgaande drie stadia zal de klassiek dalende tendens van μ in functie van T zich steeds laten gelden (cf. § 3.1.1.3). Hierbij wordt verondersteld dat het CaF_2 geen ontbinding of reactie met de omgeving vertoont tot 900°C .

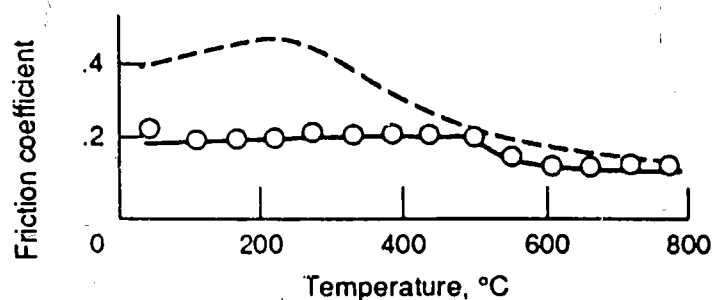
◇ *vanaf 900°C*: degradatie van CaF_2 door verdamping en oxidatie, met een verhoogde slijtage en wrijving tot gevolg.

Wat betreft de stabiliteit werd reeds aangegeven dat CaF_2 over een hoge thermodynamische resistentie ten aanzien van zowel sterk oxidatieve als sterk reducerende milieu's beschikt. Sliney [65SLI] toonde aan dat CaF_2 zowel onder atmosferische omstandigheden als in een 10% H_2 - 90% N_2 omgeving volledig stabiel blijft tot minimaal 816°C (1500°F). Voor een 80 % CaF_2 - 20 % BaF_2 mengsel werd in vloeibaar natrium een resistentie tot minimaal 538°C (1000°F) waargenomen. Enkel geconcentreerd zwavelzuur zou in staat zijn om CaF_2 te ontbinden, met de vorming van HF en CaSO_4 tot gevolg [48KIR]. Calciumfluoride ontbindt onder normale atmosferische omstandigheden vanaf $\pm 900^\circ\text{C}$ door reactie met zuurstof ter vorming van CaO en toxische fluorgassen [96ALD].

CaF_2 wordt slechts zelden in zijn zuivere toestand als vast smeermiddel aangewend. Veelal wordt het vermengd met andere vaste smeermiddelen (bv. BaF_2 , LiF of Ag), een harde keramische binder (bv. CoO , ZrO_2 of Cr_3C_2) of een combinatie van een metallische binder (Ni-Cr of Ni-Al) met een harde keramische versteviging [97PAU, 92SLI, 65SLI]. Deze menging wordt voornamelijk ingegeven door de verbeterde performantie, zowel wat betreft de wrijving als wat betreft de slijtage, en dit over een groter temperatuurbereik.

Bij de combinatie met andere smeermiddelen blijkt vooral de eutectische samenstelling 38 % CaF_2 - 62 % BaF_2 interessante verbeteringen op te leveren voor temperaturen vanaf 400°C [97PAU, 92SLI]. De sterk verlaagde smelttemperatuur T_m (1050°C t.o.v. 1400°C voor zuiver CaF_2) laat o.a. toe om het materiaal eenvoudiger en energie-efficiënter te verwerken en levert tegelijkertijd een verlaagde plasticiteit en dus een verlaagde wrijving op. Een bijkomende additie van Ag (vast smeermiddel voor lage temperaturen) laat dan toe om een uniform lage wrijving te bekomen van KT tot $\pm 800^\circ\text{C}$ ($\mu < 0.2$, figuur 3.9). Vergelijking met figuur 3.8 illustreert de enorme verbetering die door vermenging met andere vaste smeermiddelen kan worden bekomen. Dergelijke samengestelde smeermiddellagen kunnen dan ook worden aangewend in diverse toepassingen, zonder dat problemen met betrekking tot temperatuur gerelateerde problemen een verdere zorg moeten zijn. Ondanks de duidelijke voordelen van het gebruik van gemengde smeermiddelen ten opzichte van het gebruik van zuiver CaF_2 , werd voor het experimenteel gedeelte van dit doctoraat toch voor dit laatste geopteerd. De reden voor deze beslissing is van praktische en wetenschappelijke aard en wordt verder toegelicht in § 5.1.

Door combinatie van vaste smeermiddelen met harde keramische materialen of



Figuur 3.9: μ -T verloop voor eutectische CaF_2 - BaF_2 lagen, zonder (---) en met (-o-) toevoeging van 35 gew.% Ag [92SLI]; deklaagdikte: 0.04 mm., pen-op-schijf test (POD: pin-on-disk), Inconel TL met een hemisferische afrondingsstraal van 4.76 mm., $L = 5\text{N}$, $V = 2.3\text{ m/sec}$, atmosferische randvoorwaarden.

metalen die niet als smeermiddel bekend staan, wordt het terrein van de zelfsmerende materialen betreden. De ontwikkeling en de studie van zelfsmerende $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$, $\text{Ni}_20\text{Cr-CaF}_2$ en $\text{Ni}_20\text{Cr-BN}$ deklagen vormde de basis van het voorgestelde doctoraatswerk. In een volgende paragraaf zal dan ook de motivatie voor de ontwikkeling van 'zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen' en hun functioneren worden toegelicht. 'Thermisch gespoten zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen' vormen hierbij een specifieke groep materialen en zullen als dusdanig worden bediscussieerd en geïllustreerd ter afsluiting van het voorliggende hoofdstuk.

Een vast smeermiddel is een vaste stof die dankzij zijn inherente fysische, chemische en/of mechanische eigenschappen een smerende en slijtage reducerende werking kan uitoefenen. Een kristallografische structuur die wordt gekenmerkt door minimaal één slipsysteem met een lage afschuifsterkte, een goede adhesie aan minimaal één van de te smeren oppervlakken, een lage abrasiviteit en een hoge thermodynamische stabiliteit zijn noodzakelijke voorwaarden om een vaste stof als smeermiddel aan te wenden. De werking van vaste smeermiddelen is sterk afhankelijk van de randvoorwaarden (druk, temperatuur, omgeving, belastingstoestand, ...) waaraan het smeermiddel en de te smeren oppervlakken worden onderworpen. In deze zin vormt de 'systeembenadering' of het 'systeemconcept', dat al deze randvoorwaarden in rekening brengt, een onlosmakelijk deel van de tribologie in het algemeen en het gebruik van vaste smeermiddelen in het bijzonder.

De doctorandus pleit eveneens voor het indelen van de verschillende smeermiddelen in klassen die de fysische basis van hun smerend karakter beter benadrukken. De voorgestelde indeling is de volgende:

- 1. hydrodynamische smeermiddelen,*
- 2. vaste smeermiddelen,*
- 3. gassen.*

Alle smeermiddelen behoren tot één van deze categorieën of kunnen als een derivaat of mengvorm van basistypes 1 en 2 worden beschouwd.

De vaste smeermiddelen kunnen op hun beurt worden geklasseerd als structureel of mechanisch. Structurele vaste smeermiddelen vertonen een anisotrope gelaagde structuur, waarbij de zwakke atomaire bindingen tussen de verschillende lagen verantwoordelijk zijn voor het smerend karakter. Mechanische vaste smeermiddelen vertonen een isotrope zwakke afschuifsterkte waardoor ze, onafhankelijk van hun oriëntatie, gemakkelijk over de te smeren contactvlakken worden uitgespreid. Hexagonaal BN en CaF_2 zijn voorbeelden van respectievelijk de structurele en mechanische vaste smeermiddelen. De temperatuur- en vochtafhankelijkheid van hun wrijvingscoëfficiënten onderstreept de belangrijke rol van het systeemconcept bij de aanwending van vaste smeermiddelen.

3.2. Zelfsmerende materialen met vaste smeermiddelen

Alhoewel de motivatie voor de ontwikkeling en het gebruik van zelfsmerende materialen reeds duidelijk kan worden geformuleerd (§ 3.2.1), is de exacte wijze waarop ‘zelfsmerende materialen met geïncorporeerde vaste smeermiddelen’ functioneren nog maar gedeeltelijk bekend (§ 3.2.2. en § 3.2.3). Ondanks dat dergelijke materialen reeds sinds decennia worden aangewend in lagers [96CHA, 94CUS, 90RUF] of in elektrotribologische toepassingen (borstels) [96KOV, 90PER] en ondanks dat de NASA sinds de jaren zestig een uitgebreid onderzoeksprogramma terzake heeft opgezet (zie o.a. [97DEL, 96DEL, 95BEM, 92BOG, 92SLI, 87DEL 65SLI]), begint de noodzaak voor een verdere studie en ontwikkeling slechts het laatste decennium tot de gehele wetenschappelijke en industriële wereld door te dringen. De oorzaak van deze ommekeer moet worden gezocht bij de steeds toenemende technologische ontwikkeling. Hierdoor wordt meer en meer gezocht naar systemen en materialen die ook onder extreme voorwaarden (hoge temperatuur, lage druk, corrosieve milieu's, ...) optimaal functioneren (cf. § 1.2, § 3.1). Zelfsmerende materialen met vaste smeermiddelen kunnen aan verschillende van deze verzuchtingen tegemoet komen.

In de zin van het voorgaande moeten de in § 3.2.5 vermelde voorbeelden van ‘thermisch gespoten deklagen met vaste smeermiddelen’ worden beschouwd als de producten van een toekomstvisie die nog in volle ontwikkeling is. Ze kunnen dan ook geenszins als volwaardige kandidaten voor de beoogde toepassingen worden aanzien. De relatie tussen de eigenschappen van het vaste smeermiddel en het matrixmateriaal, hun onderlinge verhouding en verdeling en de eigenschappen van het resulterend composietmateriaal zullen voor iedere toepassing moeten worden geanalyseerd en geëvalueerd. Vermits het onderzoek naar dergelijke materialen en de vermelde relaties momenteel nog in de kinderschoenen staat, zijn er tot nu toe geen algemene regels beschikbaar waarop een selectie zou kunnen worden gebaseerd. De bestaansredenen voor de aangehaalde voorbeelden kunnen dan ook enkel als indicatief, maar geenszins als exclusief worden beschouwd.

3.2.1. Motivatie voor de ontwikkeling van zelfsmerende materialen

Het inbouwen van vaste smeermiddelen in een keramisch of metallisch matrixmateriaal met hogere sterkte (het matrixmateriaal mag dus geen smeermiddel op zich zijn) biedt in eerste instantie een antwoord op de vraag naar een verhoogde levensduur van de klassiek gebruikte vaste smeermiddellagen. Smeermiddellagen verlagen weliswaar de wrijving en zodoende de slijtage van het onderliggende substraatmateriaal, maar worden op zich vrij snel weggesleten en dienen zodoende regelmatig opnieuw te worden aangebracht, veelal op moeilijk bereikbare plaatsen (cf. § 3.1.2). Zoals uit § 3.1.1.3 kan worden opgemaakt, wordt iedere smeermiddellaag gekenmerkt door een optimale dikte die toelaat een minimale wrijvingscoëfficiënt te bekomen. Het overschrijden van deze dikte veroorzaakt intern ploegen, dus een verhoogde wrijving. De levensduur kan met andere woorden niet worden opgedreven door een dikkere laag aan te brengen. Om hieraan tegemoet te komen kan het vaste smeermiddel onder deeltjesvorm ‘in’ de te smeren component worden ingebouwd. Bij wrijving met een TL zal het vaste smeermiddel gedeeltelijk uit het matrixmateriaal worden geduwd of gebroken en door de verdere beweging van het TL worden uitgespreid tot de klassieke smeermiddellaag (§ 3.2.2). Naarmate de onvermijdelijke,

maar door het uitgespreide smeermiddel gereduceerde slijtage het gesmeerde oppervlak verder aantast, zal het ingebouwde smeermiddel geleidelijk aan worden vrijgegeven en zal de levensduur worden verlengd totdat de 'zelfsmerende' laag of component het zelf begeeft.

In menige toepassing heeft een smeermiddel niet enkel de taak om in een lagere wrijving te voorzien, maar is het eveneens mee verantwoordelijk voor het opnemen van een gedeelte van de op het te smeren oppervlak aangelegde belasting of dient zij op zich zelfdragend te zijn (bv. bij bepaalde polymeerlagers). Verschillende vaste smeermiddelen vertonen echter niet de vereiste druksterkte om voor een dergelijke taak in aanmerking te komen, alhoewel zij voor de beoogde toepassing misschien wel de beste wrijvingsresultaten zouden opleveren. Dit probleem wordt veelal ondervangen door eerst een harde deklaag aan te brengen, die zowel de draagkracht als een extra slijtageresistentie induceert, gevolgd door de smeermiddellaag. Door het gebruik van een zelfsmerende composietdeklaag in plaats van deze klassieke dubbele deklaag worden echter de twee voormelde facetten gecombineerd. Enerzijds wordt de levensduur van de smering verhoogd (cf. supra) en anderzijds wordt de vereiste draagkracht door het matrixmateriaal geleverd en dient het smeermiddel dus enkel nog aan zijn eigenlijke doel te beantwoorden, nl. smeren. Merk hierbij wel op dat het inbrengen van het zachte smeermiddel in de hardere matrixfase o.a. de draagkracht van deze laatste ondermijnt. De verlaging van de draagkracht is hierbij een indicatie dat ook de slijtageweerstand nadelig kan worden beïnvloed. Er bestaat met andere woorden een minimale hoeveelheid matrixfase die vereist is om de mechanische bulkeigenschappen van het composiet te garanderen. In § 3.2.3 zal dit aspect van het gebruik van zelfsmerende materialen in meer detail worden besproken.

Zoals zal worden aangetoond in § 4.1, bieden zelfsmerende deklagen het bijkomende voordeel dat zij via één voorbehandeling en een enkele depositiemethode kunnen worden bekomen. Voor de productie van de voormelde dubbellagen is veelal het dubbele aan inspanningen vereist.

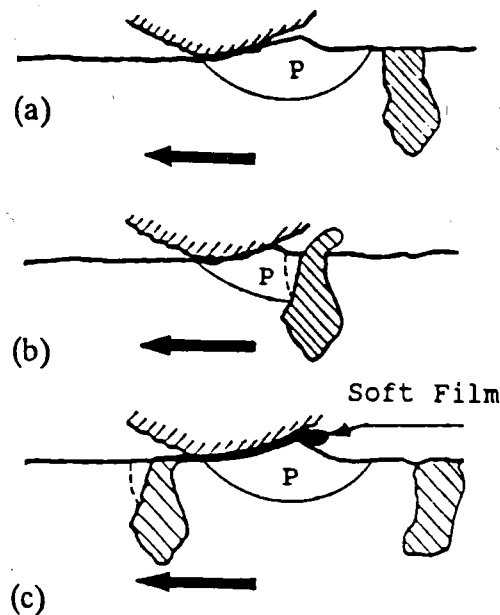
De introductie van vaste smeermiddeldeeltes in een harder matrixmateriaal biedt aldus verschillende interessante voordelen in vergelijking met het gebruik van een enkelvoudige smeermiddellaag of een dubbele deklaag. Een verhoogde levensduur van de smering levert zowel technologisch als economisch belangrijke voordelen op. De vereiste draagkracht voor opname van de normaalspanningen kan volledig aan het matrixmateriaal worden toevertrouwd, zodat het smeermiddel enkel in smering moet voorzien. Ook voor de productie kan een vereenvoudigde, snellere en dus goedkopere procedure ten opzichte van het gebruik van dubbellagen worden bekomen. Anderzijds werd reeds aangegeven dat de twee- of meerasige structuur van 'zelfsmerende materialen met vaste smeermiddelen' extra complicaties bij hun implementatie en applicatie met zich mee kan brengen. Er is dus een hoge mate van optimalisatie vereist opdat de hiervoor aangehaalde voordelen zich in realiteit zouden omzetten.

3.2.2. Vorming van een smeermiddellaag bij zelfsmerende materialen

Om de werking van zelfsmerende materialen^(3.3) te kunnen optimaliseren en de voor- en nadelen ten opzichte van andere wrijving- en slijtagereducerende lagen volledig te kunnen inschatten, is een analyse van de wijze waarop zelfsmerende deklagen de smering verzorgen een conditio sine qua non. De rol van de systeemparemeters mag hierbij niet uit het oog worden verloren. Zoals reeds werd aangegeven bij de inleiding van § 3.2 staat deze analyse nog in de kinderschoenen. Buiten de klassieke modellen die het gedrag van smeermiddellagen in functie van enkele systeemparemeters beschrijven (§ 3.1), zijn er tot op heden slechts weinig modellen beschikbaar die een extrapolatie naar de aanwending van vaste smeermiddelen in zelfsmerende materialen aanbieden. Deze modellen zijn bovendien gebaseerd op verschillende vereenvoudigingen, waardoor de praktische toepasbaarheid van de modellen wordt ondermijnd. Hun theoretische onderbouw is echter voldoende om een eerste inzicht te verwerven in het complexe mechanisme van de zelfsmering.

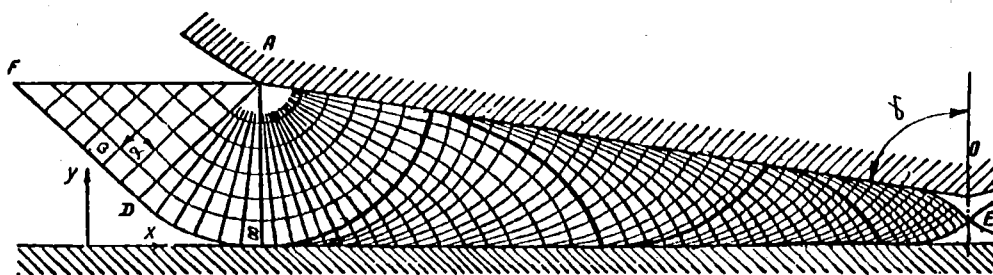
3.2.2.1 . Het Alexeyev-Jahanmir model

De tot nu toe meest gedetailleerde theoretische studie werd in 1993 voorgesteld door Alexeyev en Jahanmir [93ALE]. Hierbij dienen twee stadia te worden beschouwd, i.e. het initiële stadium, waarbij zich een stabiele smeermiddellaag vormt, en een tweede stadium waarbij de gevormde smeermiddellaag dient te worden onderhouden. Bij aanvang van het *eerste stadium* kan de wrijvingskracht worden opgedeeld in twee termen (vgl. (3.1)), zijnde de afschuifterm A_s en de ploegterm F_p . Beide krachten zullen bijdragen aan de creatie van een plastische zone aan het oppervlak van het zelfsmereend materiaal (indien het TL harder is dan het matrixmateriaal), waarbij deze zone zich beweegt voor de tip van het TL (figuur 3.10). De plastische zone zal bij penetratie in een smeermiddelgebied een gedeelte van het smeermiddel vervormen en vervolgens uit de matrix duwen. Dit gedeelte wordt dan door de continue beweging van het TL uitgespreid tot een lokale smeermiddellaag. Enkel indien voldoende smeermiddelzones aan het oppervlak beschikbaar zijn,



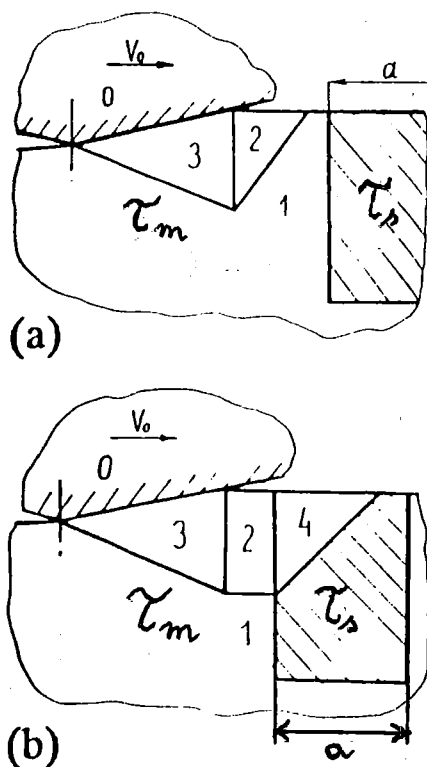
Figuur 3.10: Schematische weergave van de gelocaliseerde vorming van een smeermiddellaag (smeermiddel: gearceerd gebied, het volumeverlies van het smeermiddel wordt aangegeven door de stippellijn; P: plastische zone) [93ALE].

^(3.3) Indien in het vervolg van deze verhandeling wordt gesproken over 'zelfsmerende materialen', wordt automatisch de incorporatie van vaste smeermiddelen verondersteld. Analogieën met geïncorporeerde oliereservoirs werden eveneens ontwikkeld [95ALE, 87MAI], maar worden hier niet verder besproken. Indien er sprake is van 'smeermiddelen' worden automatisch vaste smeermiddelen bedoeld, tenzij anders vermeld.



Figuur 3.11: Mogelijk vervormingspatroon bij penetratie van de plastische zone in een gevormde smeermiddellaag, zonder penetratie in het substraat [93ALE].

indien er voldoende smeermiddel uit de matrix wordt geduwd en indien de structurele oriëntatie en afschuifsterkte van het smeermiddel op iedere locatie toelaten om een goede uitspreiding te bekomen, zal de vereiste volledig gesloten smeermiddelfilm over het oppervlak kunnen ontstaan. In het *tweede stadium* zal de ploegterm wegvallen en zal de smeermiddellaag wegslijten, o.a. omwille van door de afschuifkrachten geïnduceerde plastische zones die zich doorheen het oppervlak van de smeermiddellaag bewegen. Indien lokaal de laag te dun wordt of wordt doorbroken, zal de plastische zone terug penetreren in het zelfsmerende materiaal (stadium 1) en lokaal de smeermiddellaag herstellen. Dit mechanisme staat in voor een permanent onderhoud van de smeermiddellaag en de performantie van de zelfsmerende deklaag in zijn geheel.



Figuur 3.12: Vereenvoudigde weergave van mogelijke vervormingspatronen vlak voor (boven) en tijdens (onder) het uitduwen van een smeermiddeldeeltje (afschuifsterkte τ_s) in een matrix met afschuifsterkte τ_m [93ALE].

De theoretische en parametrische studie wordt hierbij gebaseerd op het berekenen van de posities van de zogenaamde 'vervormingspatronen' in functie van de belastingsparameters. Deze berekeningen zijn gebaseerd op de klassieke vloeicriteria, met de veronderstelling van een vlakke vervormingstoestand. De vervormingspatronen vormen in de plastische zone een orthogonale set equipotentiaallijnen van respectievelijk 'maximale afschuifspanning' en 'afschuifsnelheid'. Figuur 3.11 geeft bv. een mogelijk vervormingspatroon bij belasting van de smeermiddellaag, zonder penetratie in het zelfsmerende materiaal. In vereenvoudigde modellen worden enkel de grenzen van de belangrijkste vervormingsgebieden in rekening gebracht. Zo wordt in figuur 3.12 de plastische zone opgedeeld in 3 of 4 deelgebieden naargelang in het eerste stadium de plastische zone een smeermiddel-

gebied niet (boven) of wel (onder) heeft bereikt. Rekening houdend met deze berekeningen worden enkele vergelijkingen en conclusies naar voor geschoven die voor de studie van zelfsmurende materialen nuttig kunnen worden aangewend:

- ◇ De vorming van een smeermiddellaag (stadium 1) is o.a. afhankelijk van de grootte van de smeermiddeldeeltes en de verhouding van de afschuifsterkte van de matrix ten opzichte van deze van het smeermiddel (τ_m/τ_s). Dit wordt uitgedrukt in twee vergelijkingen. Een eerste geeft de voorwaarde weer opdat een deel van het smeermiddelvolume een relatieve beweging naar het oppervlak toe zou ondergaan, zonder dat een uitduwen van het smeermiddel optreedt:

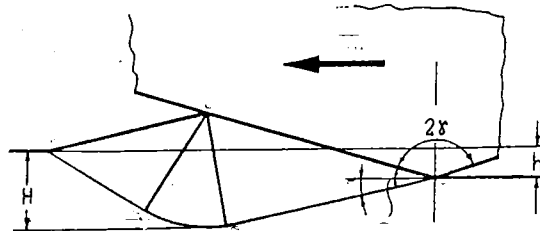
$$\frac{a}{h} \leq \frac{a^*}{h} \approx \frac{1}{\cos \gamma} + \frac{H}{h} \approx \frac{1 + \cos[0.5\pi - 0.5 \arccos(2\mu_l)]}{\cos \gamma} \quad (3.7)$$

met a de breedte van een smeermiddelgebied aan het oppervlak van het zelfsmurende materiaal in de bewegingsrichting van het TL (figuur 3.12), a^* de kritische grootte van a voor smeermiddelverplaatsing naar het oppervlak toe, h de penetratiediepte van het wigvormig TL, H de maximale diepte van de plastische zone, 2γ de tophoek van het TL (h , H en γ : figuur 3.13) en μ_l de lokale wrijvingscoëfficiënt tussen het TL en de plastische zone. Indien deze voorwaarde niet voldaan is, zal het verplaatste smeermiddelvolume volledig onder het TL doorvloeien. Indien bijkomend wordt voldaan aan de onderstaande vergelijking zal het naar het oppervlak verplaatste smeermiddelvolume ook effectief worden vrijgegeven:

$$\frac{a}{h} > \frac{a^{**}}{h} = \frac{2\mu_s \cos[0.5\pi - 0.5 \arccos(2\mu_l)]}{((\tau_m/\tau_s) - 1) \cos \gamma} \cdot [B - C \exp(\gamma_{eff}^v)] \quad (3.8)$$

met a^{**} de kritische afmeting van een smeermiddelgebied voor uitduwen, μ_s de lokale wrijvingscoëfficiënt van het TL met het smeermiddel, B en C constanten, γ_{eff} de effectieve afschuifvervorming en v een exponent die een maat is voor de vervormingsversterking. Smeermiddelgebieden met een kleinere afmeting aan het oppervlak van het zelfsmurende materiaal worden toegedruwd door matrixmateriaal, waardoor er geen smeermiddel wordt vrijgegeven.

- ◇ Naarmate de normaalbelasting van het TL toeneemt (in de voorgaande vergelijkingen wordt dit uitgedrukt in termen van een verhoogde penetratiediepte h), dienen de afmetingen van de lokale smeermiddelgebieden te vergroten.
- ◇ Een hoge τ_m/τ_s verhouding bevordert het uitduwen van het smeermiddel en de laagvorming (3.8). Anderzijds zal een te hoge τ_m een verminderde plastische vervorming van het matrixmateriaal inhouden (§ 3.2.2.2). De verhouding tussen de afschuifsterktes van de matrix en het smeermiddel moet dus worden geoptimaliseerd in functie van de tribologische vereisten.
- ◇ De efficiëntie van de vorming van de smeermiddellaag wordt eveneens beïnvloed door de



Figuur 3.13: Geometrische parameters van het tegenlichaam en de plastische zone [93ALE].

lokale wrijvingscoëfficiënt μ_l tussen het TL en het vervormde materiaal (3.8). Door Alexeyev en Jahanmir wordt aangetoond dat dit de belangrijkste parameter is voor een adequate laagvorming. Het vloeien van het smeermiddel wordt dus hoofdzakelijk bepaald door de wrijving tussen de contacterende lichamen. Indien de lokale wrijvingscoëfficiënt toeneemt, bv. omwille van een lokaal doorbreken van de smeermiddellaag, zal de snelheid van het lokaal vrijgeven van smeermiddel toenemen, zodat de laag onmiddellijk terug wordt aangevuld. Door deze aanvulling zal de lokale wrijvingscoëfficiënt onmiddellijk terug dalen en daalt de hoeveelheid smeermiddel die wordt vrijgegeven. Dit proces, waarbij onder stabiele voorwaarden de lokale deficiënties door lokale parameterwijzigingen worden verholpen, vormt één van de belangrijkste aspecten van de wijze waarop zelfsmurende materialen hun rol vervullen. Zonder deze zelfregularisatie zouden de smeermiddellagen niet worden aangevuld en zou het tribologisch systeem falen.

- ◇ De vergelijkingen die dit zelfregulerend gedrag koppelen aan de lokale dikte van een smeermiddellaag (stadium 2) kunnen, voor een wigvormig TL, als volgt worden uitgedrukt:

$$\frac{h^*}{\Lambda} = \frac{2 \cos \gamma}{(1 + 2\mu_s)^{1/2}} \quad (3.9)$$

$$\frac{h^{**}}{\Lambda} = \frac{3^{1/2} \cos \gamma}{(1 - 2\mu_s)^{3/4}} \quad (3.10)$$

$$\frac{h^{***}}{\Lambda} = 3 \frac{\tau_m}{\tau_s} \frac{\cos \gamma}{(1 - 2\mu_s)^{1/2}} \quad (3.11)$$

met Λ de lokale dikte van de smeermiddellaag en

- $h < h^*$: de smeermiddellaag kan onafhankelijk van het zelfsmarend materiaal worden beschouwd en vervult zijn normale smerende werking (§ 3.1) (Het zelfsmarend materiaal vertoont dus geen vervorming.),
- $h^* < h < h^{**}$: het smeermiddel wordt onder het TL doorgestuwd (*reverse plastic flow*) en werkt zodoende de beweging van het TL tegen,
- $h^{**} < h < h^{***}$: het substraat wordt plastisch vervormd. De laag kan dus niet meer als onafhankelijk van het zelfsmarend materiaal worden beschouwd en zal van daaruit terug met smeermiddel worden aangevuld (3.8). Merk op dat uit (3.11) de kritische dikte Λ_{\max} voor een onafhankelijk werkende smeermiddellaag kan worden berekend. Deze dikte zal als dusdanig de grens vormen tussen lokale ‘aanvulling’ of ‘slijtage’ van de smeermiddellaag.

- ◇ De globale wrijvingscoëfficiënt μ wordt bepaald door een ingewikkeld samenspel tussen de verschillende voormelde parameters en kan worden uitgedrukt in functie van de lokale wrijvingscoëfficiënten μ_l . De auteurs illustreren dit op basis van berekeningen voor een éénfasig materiaal. Wat betreft twee- of meerfasige materialen beperken ze zich tot enkele algemene beschouwingen die toelaten om een indicatief verloop van μ in functie van de aangelegde normaalbelasting uit te tekenen. Deze curve kent een minimum waar de smeermiddellaagvorming het meest efficiënt verloopt. Bij een te lage belasting wordt de plastische vervorming sterk gereduceerd en wordt er quasi geen smeermiddel vrijgegeven. Bij een te hoge

belasting zal de plastische zone zo groot zijn dat ook smeermiddelgebieden met relatief grote afmetingen worden dichtgedruwd alvorens ze smeermiddel kunnen vrijgeven. Bij hoge normaalbelastingen zal dus een grove verdeling van het smeermiddel worden nagestreefd; bij een lage belasting zal een fijne verdeling van het smeermiddel gunstiger resultaten opleveren. Wat hierbij als een ‘hoge’ of ‘lage’ belasting moet worden aanzien, wordt bepaald door de andere systeemparameters.

3.2.2.2. Kritische bemerkingen bij het ‘Alexeyev-Jahanmir (AJ)’ model

Dit model vormt één van de tot nu toe zeldzame pogingen om het gedrag van zelfsmurende materialen te beschrijven onder plastische contactvoorwaarden. De meest gehanteerde modellen gaan immers uit van een elastische vervormingstoestand van zowel de smeermiddellaag als het substraatmateriaal^(3,4) [97WU, 93BLA]. Deze elastische toestand is echter enkel toepasbaar op een zeer beperkt aantal tribologische systemen (bv. AFM) die veelal in universitaire laboratoria, maar slechts zelden in een industriële context worden teruggevonden. In de praktijk zal het AJ model dus beter de realiteit beschrijven en kunnen bepaalde tendensen die door de elastische modellen worden vooropgesteld, zoals de in § 3.1 beschreven drukafhankelijkheid van de afschuifsterkte van vaste smeermiddelen, totaal andere vormen aannemen. In deze zin vormt het AJ model dan ook een waardevolle aanvulling op de bestaande modellen en schept het verbazing dat nog geen verfijningen van het model in de literatuur werden teruggevonden, noch gegevens die het model experimenteel verifiëren. Dit is vermoedelijk te wijten aan de sterk lokale beschrijving van de optredende fenomenen en het gebrek aan een adequate extrapolatie naar de globale wrijving toe. De experimentele bepaling van de lokale parameters op zich is een vrij omvangrijk proces dat o.a. wordt belemmerd door de beperkte beschikbaarheid van geschikte microscopische apparatuur. Zo kunnen bv. microscopische wrijvingstesten worden uitgevoerd met een AFM of verwante toestellen, maar deze zijn dan weer gebaseerd op elastische contactvoorwaarden en het microscopisch karakter van het TL laat niet toe om de plastische vervormingen te induceren die door het AJ model worden verondersteld. Deze experimentele moeilijkheden mogen echter geen rem zetten op de verfijningen die op theoretisch vlak mogelijk zijn. De extrapolatie van de lokale beschrijving naar de globale wrijving kan bv. worden geïmplementeerd door een integratiebenadering van de lokaal constant veronderstelde wrijvingscoëfficiënten. Via analoge theoretische analyses moet het op termijn mogelijk zijn om een universeel model op te stellen dat met grote betrouwbaarheid de mate van zelfsmering van een bepaald composietmateriaal onder plastische contactvoorwaarden en in een bepaald systeem kan voorspellen.

Eén van de grootste nadelen van het model is de impliciete veronderstelling dat het materiaal ‘enkel en alleen’ via plastische vervorming smeermiddel vrijgeeft. Hierdoor zullen enkel vrij zachte metalen en structurele polymeren aan de vooropgestelde

^(3,4) Bij deze elastische modellen wordt de mate van functioneren veelal gekoppeld aan de oppervlakfracctie ($1-\beta$) die door het smeermiddel wordt bedekt en de wrijvingskrachten die op respectievelijk het matrixmateriaal en het smeermiddel worden uitgeoefend ($F_w = \beta F_m + (1-\beta)F_s$). Ze gaan er vanuit dat de smeermiddellaag reeds werd gevormd en dat ze een schijnbaar permanent karakter kan worden toegemeten. De aanvoer van het smeermiddel naar het oppervlak wordt met andere woorden als evident en constant verondersteld. Nochtans is deze aanvoer enkel mogelijk indien het smeermiddel plastisch kan vervormen om zodoende het oppervlak te bereiken. Onder invloed van een elastisch vervormingsveld in het matrixmateriaal zou dit wel mogelijk zijn, maar de validiteit van de elastische modellen wordt dan ondermijnd door de invoer van een plastische component in een elastisch verondersteld substraat.

matriceigenschappen voldoen, maar kunnen zelfsmurende materialen met bv. een intermetallische of keramische matrix niet door het model worden beschreven. De bij metalen geïnduceerde vervormingsversteving (exponent ν in (3.8)) veroorzaakt bovendien een verhoging van de sterkte van het oppervlak, met een toenemende verbrossing tot gevolg. Brosheid zal er toe leiden dat het smeermiddel veeleer door breuk van de matrix dan wel door uitduwen zal vrijkomen. De abrasieve slijtage van dergelijke materialen wijst tegelijkertijd een bijkomend nadeel van het AJ model aan, nl. een verwaarlozing van de invloed van in de smeermiddellaag geïncorporeerde slijtagegedeeltes (*debris*). Deze materie is echter zo complex dat alle modellen die de smering via vaste smeermiddelen beschrijven dit effect buiten beschouwing laten.

Het AJ model gaat eveneens uit van een isotrope en homogene afschuifsterkte van het matrixmateriaal en maakt abstractie van structuureffecten die het matrixmateriaal eventueel kenmerken. Eén van de meest markante voorbeelden wordt hierbij gevormd door de in hoofdstuk 2 besproken thermisch gespoten lagen. Omwille van het belang voor dit doctoraat, wordt de invloed van de anisotrope lamellaire opbouw op wrijving en slijtage verder toegelicht in § 3.2.5.

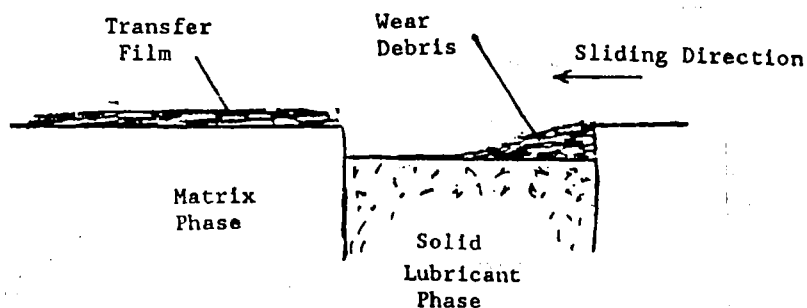
Wat betreft de afschuifsterkte van het smeermiddel gaat het AJ model er schijnbaar van uit dat de smeermiddelgedeeltes een quasi isotroop karakter vertonen. Zoals uit § 3.1 kon worden opgemaakt, voldoen de structurele smeermiddelen echter niet aan dit criterium. Bij bepaalde oriëntaties van de covalent gebonden vlakken ten opzichte van het oppervlak, zal het betreffende smeermiddelgedeelte van het oppervlak weg in plaats van naar het oppervlak toe worden afgeschoven. Van gebieden die slechts gedeeltelijk uit het oppervlak worden geduwd, moeten eerst covalente verbindingen worden verbroken (verhoging μ_1) alvorens zij de beoogde structurele smering kunnen aannemen.

De voorgaande bemerkingen vormen slechts een beperkte selectie van de vereenvoudigingen die door het AJ model impliciet worden doorgevoerd. Zo is bv. ook niet duidelijk welke rol de adhesie van het smeermiddel aan het zelfsmarend materiaal of de vorming van een transferlaag op het TL zal spelen. Wat betreft temperatuurs- en andere omgevingsinvloeden kan worden gesteld dat deze een rechtstreekse invloed zullen hebben op bepaalde lokale parameters, o.a. conform de beschouwingen in § 3.1, en zodoende in het model kunnen worden verwerkt. Ook een gewijzigde geometrie van het TL (of de vorm van een oneffenheid in de andere wrijvingspartner) kan via eenvoudige vormfactoren in het model worden geïmplementeerd [93ALE]. Zoals voor alle modellen diende echter een beredeneerde keuze van de vereenvoudigingen te worden doorgevoerd. Ons basierend op de voorgaande discussie kan worden gesteld dat Alexeyev en Jahanmir hun model bewust hebben afgestemd op de primaire vraag naar een adequate modelmatige beschrijving van de mechanismen die de vorming van een smeermiddellaag op zelfsmurende materialen induceren en onderhouden. In deze zin biedt dit model een waardevolle en voorlopig unieke benadering van wat in realistische omstandigheden zal gebeuren.

3.2.3. Slijtage van zelfsmurende materialen

Door de introductie van zachte smeermiddeldeeltes in het hardere matrixmateriaal moet worden rekening gehouden met een sterke wijziging van de mechanische eigenschappen t.o.v. de oorspronkelijke éénfasige componenten (i.e. het matrixmateriaal en het smeermiddel afzonderlijk). Alhoewel de sterkte zal dalen ten opzichte van het zuivere matrixmateriaal en de draagkracht dus daalt, hoeft de introductie van de smerende fase echter geen nadelige gevolgen op de globale mechanische performantie en dus op de slijtage van de zelfsmurende materialen te vertonen (zie o.a. [97WU]). Bij een gepaste concentratie en verdeling van het smeermiddel in het materiaal kan een globale vertaaiing van het composiet worden bekomen. De zachtere fase zal immers een deel van de vervormingen en scheuren kunnen opvangen, die in een éénfasige structuur anders rechtstreeks aanleiding geven tot plastische vervorming en/of breuk. Niet alleen de mechanische eigenschappen van het matrixmateriaal en het smeermiddel en hun onderlinge verdeling zullen de mate van vertaaiing bepalen, maar ook interacties aan hun grensvlak spelen een belangrijke rol. Alhoewel er nog geen studies werden uitgevoerd voor een ductiele fase als vertaaiende component, zijn dergelijke effecten genoegzaam bekend in de wereld van de vezel-vertaaiide keramieken; zo zal bv. de taaiheid van een met SiC-vezel vertaaid magnesium-alumino-silicaat (MAS) o.a. worden gecontroleerd door de dikte en de bindingssterkte van de koolstoflaag die zich tijdens productie aan de vezel-MAS grensvlakken vormt [93VOS]. Vanzelfsprekend zullen ook andere systeemp parameters, zoals de temperatuur en eventuele oxidatieverschijnselen, hun invloed op de mechanische eigenschappen laten gelden. Zo zal de temperatuur de verhouding tussen de sterkte van het matrixmateriaal en deze van het smeermiddel gaan beïnvloeden en zal ze zodoende de globale mechanische eigenschappen van het composietmateriaal mee controleren. Oxidatieve gassen kunnen voor of tijdens het tribologisch proces het oppervlak en, via penetratie doorheen poriën en diffusie, de bulk van het zelfsmarend materiaal contamineren enz. Al de voornoemde parameters en effecten zullen synergetisch bepalen in welke mate het inbrengen van de vaste smeermiddelfase de mechanische eigenschappen en dus de slijtage van de zelfsmurende materialen voordan wel nadelig beïnvloedt.

Ondanks het mogelijk vertaaiend effect van een ingebrachte zachte fase wordt niets veranderd aan de microscopische mechanismen die aan de slijtage van de individuele materialen ten grondslag liggen, zoals adhesie, abrasie of plastische vermoeing. De klassieke fenomenologische beschrijvingen en modellen van slijtage kunnen ook op lokale schaal worden toegepast voor de individuele componenten van de zelfsmurende materialen. Op macroscopische schaal, i.e. als een zodanige oppervlakte wordt beschouwd dat van een tweefasig oppervlak kan worden gesproken, komen echter bijkomende slijtageverschijnselen om de hoek kijken. Eén van de meest frequente effecten wordt geïllustreerd in figuur 3.14 [90RUF]. Omwille van de zachtheid van het vaste smeermiddel zal dit preferentieel worden uitgesleten en ontstaat een kraterlandschap. Naargelang de slijtagemode (unidirectioneel, reciprocerend, en/of impact) en de grootte van de smeermiddelgebieden t.o.v. de dimensies van de interagerende oneffenheden van de andere wrijvingspartner, zal er zich slijtagepuin aan de randen of in de volledige kraters opstapelen. Het effect dat het zodanig opgestapelde puin op de wrijving en slijtage vertoont kan variëren van gunstig (in de veronderstelling dat het puin hoofdzakelijk bestaat uit uitgespreid smeermiddel en het de holtes volledig opvult) tot desastreus (indien de holtes slechts gedeeltelijk worden



Figuur 3.14: Schematische weergave van kratervorming en puinopbouw bij de slijtage van zelfsmurende materialen in een unidirectionele beweging met het TL [90RUF].

opgevuld en het puin voornamelijk bestaat uit abrasieve matrixdeeltjes). Deze kratervorming vormt een bijkomend argument om de validiteit van de in § 3.2.2 aangehaalde en in voetnoot 3.4 verduidelijkte eenvoudige smeringsmodellen in twijfel te trekken. Zowel het veronderstelde 'vlakke' oppervlak als de continue aanvoer van smeermiddel worden door de fenomenologie van het kraterverschijnsel tegengesproken. Het AJ model zou echter wel kunnen toelaten om dit relatieve smeermiddelverlies en de mate van holtevorming in te schatten. Aan het AJ model gelijkaardige denkpijlers kunnen immers toelaten om de relaxatie-effecten van het matrixmateriaal en een smeermiddelgebied na passage van het TL te berekenen. Door de volumerelaxatie van beide fasen te vergelijken kan de kratervorming worden gemodelleerd: een extra motivatie om het AJ model verder te verfijnen. Ook hier moet worden opgemerkt dat dit enkel mogelijk zal zijn voor plastisch vervormbare materialen die een duidelijke mate van relaxatie kunnen vertonen. Voor brosse of koudverstevigde oppervlakken zal eerder de relatieve afbrokkeling van beide fasen moeten worden bepaald om het al dan niet optreden van kratervorming in te schatten. Alhoewel reeds verschillende modellen bestaan die het slijtagegedrag van volledig keramische materialen beschrijven (zie o.a. [90FIS]), zijn er vooralsnog geen eenvoudige en betrouwbare modelmatige studies van de slijtage van zelfsmurende keramische^(3.5) materialen terug te vinden.

Samenvattend kan worden gesteld dat, startend van aan het gesmeerde oppervlak, de microstructuur van een aan wrijving onderhevig zelfsmarend materiaal kan worden opgedeeld in drie onderscheiden zones:

1. de eigenlijke smeermiddellaag, al dan niet vermengd met slijtagedeeltjes van het matrixmateriaal,
2. de vervormde en smeermiddel vrijgevende oppervlaktezone van het eigenlijke zelfsmarend materiaal, waarbij de aard van de vervorming (i.e. plastisch, scheurvorming, ...) afhankelijk is van de individuele en synergetische effecten van alle systeemp parameters, en
3. het onvervormde zelfsmarend materiaal.

Het analyseren en controleren van de verschijnselen die zowel in als tussen de onderscheiden zones optreden, zal toelaten om de nog bestaande geheimen van de zelfsmering verder te doorgronden.

^(3.5) Indien er sprake is van zelfsmurende 'keramische' of 'metallische' materialen wordt verwezen naar de aard van het matrixmateriaal.

3.2.4. Zelfsmerende componenten versus zelfsmerende deklagen

In functie van de geometrische vorm waarin zelfsmerende materialen worden aangewend, kunnen ze worden opgedeeld in 'componenten' en 'deklagen'. Zelfsmerende componenten worden veelal bekomen via klassieke poedermetalurgische weg, i.e. mengen van de poedervormige samenstellende delen (waaronder minimaal één vast smeermiddel dat compatibel is met de andere materialen), gevolgd door koudpersen en sinteren of HIPpen [92SLI]. Ook gietprocédés worden in de literatuur vermeld [94GAN]. Zelfsmerende componenten worden o.a. aangewend als snijgereedschap [93BOL, 93TOK], elektrische connectoren [96KOV, 96KUM, 90PER], asdichtingen [96SHI, 94BLA] of als onderdelen van lagers [96SHI, 93TOK]. Omwille van het feit dat deze componenten 'volledig' uit het zelfsmerend materiaal zijn opgebouwd, vertonen zij echter enkele inherente nadelen. Het inbrengen van de zachte smeermiddelen veroorzaakt een daling van de mechanische sterkte van de 'totale' component ten opzichte van de sterkte van het matrixmateriaal (cf. § 3.2.3). Bovendien zal enkel het smeermiddel dat zich bevindt over de maximaal toelaatbare slijtagediepte nuttig worden aangewend. Het overige smeermiddel wordt dus oneigenlijk gebruikt. Om de slijtage van het oppervlak tot een minimum te beperken, is vereist dat het matrixmateriaal over een voldoende slijtagebestendigheid beschikt. Een materiaal met een goede slijtagebestendigheid vertoont echter niet altijd de nodige mechanische eigenschappen om als materiaal voor de gehele component in aanmerking te komen (bv. keramieken). De oplossing voor deze problemen van zelfsmerende componenten zal erin bestaan om het zelfsmerend materiaal enkel als deklaag aan te wenden. Zodoende wordt een systeem bekomen waarbij, mits een goede hechting, de zelfsmerende deklaag instaat voor een geoptimaliseerd smeer- en slijtagegedrag, terwijl de onderliggende component, bv. het stalen of aluminium motorblok (cf. § 2.2.4), zal instaan voor de mechanische integriteit van het geheel.

Verschillende van de in figuur 2.3 vermelde oppervlaktebehandelingstechnieken kunnen worden aangewend voor het afzetten van 'zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen'. Een aanzienlijk gedeelte van de betreffende literatuur verwijst meer bepaald naar het thermisch spuiten in het algemeen en het plasmaspuiten in het bijzonder. De reden voor deze keuze moet vermoedelijk worden gezocht bij de diversiteit aan materialen die, zowel qua samenstelling als qua afmetingen en geometrie, via thermisch spuiten kunnen worden verwerkt (cf. hoofdstuk 2). Deze diversiteit biedt een grote speelruimte om eenvoudig te experimenteren met allerlei materiaalcombinaties, zoals de zelfsmerende materialen. Bovendien laat thermisch spuiten toe om zeer snel dikke lagen (vanaf enkele μm tot cm 's) met een hoge kwaliteit af te zetten op allerlei mechanische onderdelen, de vermoedelijk belangrijkste markt voor zelfsmerende deklagen. De andere depositiemethodes zijn veelal gericht op het afzetten van dunne lagen (maximaal enkele μm) die een relatief lange procestijd vereisen. Het zijn dan ook deze argumenten die bij aanvang van dit doctoraat het gebruik van het thermisch spuiten, en meer bepaald het plasmaspuiten, als depositiemethode voor de te creëren zelfsmerende deklagen deden vooropstellen.

3.2.5. *Smering en slijtage bij 'thermisch gespoten zelfsmerende deklagen'*

De karakteristieke lamellaire opbouw van thermisch gespoten zelfsmerende deklagen, de intralamelle naaldvormige korrelstructuur (georiënteerd loodrecht op het bespoten oppervlak) en hun vrij brosse eigenschappen leiden tot enkele belangrijke

aanpassingen of aanvullingen ten aanzien van de hiervoor beschreven algemene smerings- en slijtageprincipes van zelfsmerende materialen. De belangrijkste bedenkingen in verband met deze materie worden toegelicht in de onderstaande paragraaf. In § 3.2.5.2 zullen dan nog enkele concrete voorbeelden van *'thermisch gespoten zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen'* worden toegelicht.

3.2.5.1. Structurele en mechanische effecten

De beschreven structuur van thermisch gespoten deklagen veroorzaakt een sterke anisotropie van de mechanische eigenschappen. Deze anisotropie zal, in synergie met de brosheid, een belangrijke afwijking t.o.v. van het door het AJ model veronderstelde vervormingspatroon veroorzaken. Indien het matrixmateriaal nog voldoende plastisch is om het smeermiddel via uitduwen vrij te zetten (bv. voor zachte metalen of polymeren), zullen de mogelijke vervormingspaden sterk worden beïnvloed door de anisotrope structuur en zal bijgevolg de berekening van de vervormingspatronen enorm complex en tijdrovend worden^(3.6). Bij gebrek aan plasticiteit zal voor de meeste thermisch gespoten zelfsmerende lagen het vrijgeven van het smeermiddel echter optreden via abrasieve slijtage. Afhankelijk van de positie van de smeermiddeldeeltes (interlamellair, intralamellair of beiden) kunnen zowel interlammelle, interkristallijne als transkristallijne breuk bijdragen aan de onmiddellijke beschikbaarheid van smeermiddel aan de te smeren oppervlakken. Om te vermijden dat hierbij diepe putten zouden ontstaan die de wrijving en slijtage extra verhogen (bv. bij het uitbreken van ongesmolten poederdeeltes (cf. hoofdstuk 2)), kan productiematig een volgens de wrijvingsrichting georiënteerde en lamellaire verdeling van de smeermiddeldeeltes worden nagestreefd. Hierdoor worden in de laag gebieden met een lage afschuifsterkte aangebracht die preferentieel zullen vervormen in de richting van de wrijvingskracht en waardoor dus een laagsgewijze slijtage wordt bevorderd. Bovendien zullen in voorkomend geval de smeermiddelen reeds in gelaagde vorm het oppervlak bereiken en zullen zij onmiddellijk aan de beoogde vorming van een smeermiddellaag kunnen bijdragen. Als bijkomend voordeel zal eveneens de in § 3.2.3 vermelde kratervorming verdwijnen (figuur 3.14) aangezien de smeermiddellamellen bij uitbraak onmiddellijk en volledig worden uitgespreid. Voor structurele smeermiddelen moet bij dit alles wel worden verondersteld dat de primair gebonden kristalvlakken eveneens volgens de wrijvingsrichting georiënteerd zijn. Indien dit niet het geval is, zullen alsnog covalente bindingen moeten worden verbroken alvorens het betreffende smeermiddelgedeelte zich kan uitspreiden. Dit heeft een stijging van de wrijving tot gevolg. De voormelde voordelen van een lamellaire georiënteerde smeermiddelverdeling kunnen teniet worden gedaan indien de smeermiddelconcentratie te hoog is en bijgevolg een versnelde slijtage zal optreden (cf. § 3.2.3). Een controle van de verdeling omvat dus een controle van de concentratie, de grootte, de morfologie, de oriëntatie en de spreiding van de individuele smeermiddelgebieden.

Voor metallische materialen kan de lamellaire georiënteerde smeermiddelverdeling worden gerealiseerd via het gebruik van het mechanisch legeren als voorbehandeling voor het poeder (hoofdstuk 6). Voor keramische materialen kan dan weer een beroep worden gedaan op een smeermiddel met een lager smeltpunt dan het matrixmateriaal,

^(3.6) Eventueel kan hiervoor een eindige elementenbenadering worden doorgevoerd, waarbij het net en de randvoorwaarden de anisotropie dienen in kaart te brengen.

waardoor een lamellaire uitspreiding van een matrixdeeltje de lamellaire uitspreiding van de smeermiddeldeeltjes in zijn omgeving garandeert (hoofdstuk 5). De oriëntatie van de structurele kristalvlakken ten opzichte van het gesmeerde oppervlak zal echter steeds een onzekerheid blijven.

Ter aanvulling moet nog worden vermeld dat thermisch gespoten lagen soms een thermische nabehandeling ondergaan om de microstructuur poriënvrij te maken en te homogeniseren, waarmee doorgaans een verhoogde ductiliteit en slijtageresistentie wordt nagestreefd (cf. appendix I). Merk op dat hierdoor het smeer- en slijtagegedrag van thermisch gespoten zelfsmurende lagen zal wijzigen in de richting van het klassieke gedrag dat werd beschreven in § 3.2.2 en § 3.2.3. Bovendien zal, omwille van de warmte die veelal met dergelijke nabehandelingen gepaard gaat, ook de diffusiemogelijkheid van het smeermiddel worden verhoogd en kunnen de eventueel aanwezige lamellaire smeermiddelgebieden conglomereren en globulariseren (Een industrieel voorbeeld van een analoog nabehandelingseffect wordt o.a. teruggevonden bij de productie van globulair gietijzer). De inspanningen die worden getroost om een georiënteerde lamellaire smeermiddelverdeling te bekomen zouden dus bij het induceren van een nabehandeling teniet kunnen worden gedaan. Indien een nabehandeling van thermisch gespoten zelfsmurende deklagen wordt overwogen, dient dus eerst het technologisch en economisch nut van de gestelde voorbehandeling te worden nagegaan.

3.2.5.2. Concrete voorbeelden van thermisch gespoten zelfsmurende deklagen

Ter illustratie van de productie van zelfsmurende deklagen via het thermisch spuiten, zullen hieronder enkele belangrijke klassen van zelfsmurende deklagen kort worden voorgesteld: de zogenaamde PS-reeks die door de NASA werd ontwikkeld en waarvan de resultaten meer en meer opgang maken in de industriële wereld, zelfsmurende Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen die einde de jaren 80 door Liu en zijn medewerkers werden voorgesteld, maar waarover tot nu toe geen verdere publicaties zijn verschenen, en tenslotte de industrieel beschikbare en frequent gebruikte Ni-grafiet deklagen.

De PS-reeks

De door de NASA-laboratoria ontwikkelde zelfsmurende materialen van de zogenaamde PS (PlasmaSputten)- en PM (PoederMetallurgie)-reeksen zijn in de loop der jaren uitgegroeid tot 'de' referentie wanneer het nut en de haalbaarheid van zelfsmering via vaste smeermiddelen moet worden aangetoond [92SLI]. De betreffende materiaalcombinaties worden dan ook veelvuldig overgenomen door andere onderzoekslaboratoria (o.a. [97PAU]).

De materialen zijn steeds opgebouwd uit een metallisch gebonden keramische matrix (glas, Cr_2O_3 of Cr_3C_2 gebonden door Ni-Cr, Ni-Co of Ni-Al legeringen) en CaF_2 of het CaF_2 - BaF_2 eutecticum als smeermiddel voor smering bij hoge temperatuur. Eventueel wordt dit aangevuld met Ag om ook bij lage temperaturen de wrijving te reduceren. De samenstelling varieert tussen de 60 tot 85 gew.% matrixmateriaal en 40 à 15 gew.% smeermiddelen, met een onderlinge verhouding 1/1 of 1/2 indien zowel een Ca houdend smeermiddel als Ag worden aangewend. De wrijvingscoëfficiënten variëren,

afhankelijk van de systeemparemeters^(3,7), tussen 0.25 en 0.60 bij 760°C, tussen 0.20 en 0.50 bij 350°C en tussen 0.21 en 0.62 bij 25°C. Lage wrijvingscoëfficiënten (< 0.3) doen zich op kamertemperatuur (KT) enkel voor indien Ag werd toegevoegd. Voor materialen die CaF₂ als hoge T smeermiddel bevatten werd enkel een lage μ bekomen indien T > 400°C. Deze resultaten zijn conform de bevindingen van § 3.1.5.2 (CaF₂ als mechanisch vast smeermiddel). Voor een overzicht van alle combinaties en hun respectievelijke voor- en nadelen wordt verwezen naar de betreffende literatuur [97DEL, 96DEL, 87DEL]. Hier worden ter illustratie enkel een paar data gegeven van de laatste ontwikkeling, de PS300. Deze zelfsmurende deklaag bevat 80 gew.% Ni-Cr gebonden Cr₂O₃, 10 gew.% Ag en 10 gew.% BaF₂-CaF₂ eutecticum. Het gebruik van Cr₂O₃ in plaats van het vroeger gebruikte Cr₃C₂ (PS200-reeks) leidde tot een verhoogde oxidatiebestendigheid en een daling van μ tot 0.19 bij 650°C, met een afgeronde Al₂O₃ pin als tegenlichaam [97DEL]. Deze daling zou voornamelijk te danken zijn aan een sterke verlaging van de wrijvingscoëfficiënt van Cr₂O₃ bij een toename van de temperatuur.

Cr₂O₃-CaF₂ deklagen

De verhoopte realisatie van adiabatische dieselmotoren (hoofdstuk 2) inspireerde Liu en zijn medewerkers om voor dergelijke systeemvoorwaarden een verbetering van de tribologische eigenschappen van Cr₂O₃ lagen na te streven. Dit werd bewerkstelligd door CaF₂ of BaF₂ als vaste smeermiddelen toe te voegen [93LIUb, 93LIUc, 91LIU]. De tribologische testen werden uitgevoerd bij 425°C in een unidirectionele ring-ring tribometer onder normale atmosferische omstandigheden en met ofwel zuiver Cr₂O₃ ofwel hetzelfde materiaal als materiaal van de wrijvingspartner. Voor Cr₂O₃-Cr₂O₃ koppels werden, afhankelijk van de belasting, wrijvingscoëfficiënten tussen 0.32 en 0.42 bekomen. Wat betreft de smeermiddel houdende deklagen werden de beste resultaten bekomen met zuiver Cr₂O₃ als tegenlichaam. Een minimale wrijving werd bekomen voor Cr₂O₃-CaF₂ lagen met 14 à 21 vol.% CaF₂ en voor de Cr₂O₃-BaF₂ lagen bij een concentratie van 20 à 31 vol.% BaF₂ (μ = 0.2 à 0.25 voor beide systemen). De slijtagesnelheid kende, in relatie tot zuiver Cr₂O₃ en de respectievelijke smeermiddelconcentraties, een analoog verloop.

Omwille van gelijkaardige drijfveren als deze van Liu zal in hoofdstuk 4 de aandacht opnieuw worden toegespitst op de productie en karakterisatie van zelfsmurende Cr₂O₃-CaF₂ deklagen. Het vernieuwend aspect ten opzichte van Liu's benadering is hierbij dat nauwer zal worden aangesloten bij de werkelijke tribologische configuratie van de beoogde toepassing, i.e. een op-en-neer gaande beweging van de zuiger in de cilinder. Hiertoe zal een beroep worden gedaan op reciprocerende slijtagetesten met een sferisch tegenlichaam uit zuiver corundum (Al₂O₃). De keuze voor een andere samenstelling van het tegenlichaam is gedeeltelijk gebaseerd op de algemeen gekende en door Liu bevestigde waarneming dat wrijvingskoppels met een identieke materiaal-samenstelling van de partners veelal slecht functioneren. Dit verschijnsel kan worden gerelateerd aan een veel sterkere verlaging van de oppervlakte-energie indien qua samenstelling identieke materialen dan wel twee verschillende materialen in dicht contact komen. Deze sterke verlaging van de oppervlakte-energie resulteert dan in een

^(3,7) De verschillende systeemparemeters kunnen worden teruggevonden in de vermelde referenties. Enkel de temperatuur en de samenstelling bleken een significante invloed op de testresultaten te vertonen.

verhoogde adhesie, dus in een verhoogde wrijving. Als bijkomende argumentatie voor het gebruik van een corundum tegenlichaam wordt gewezen op de sterke tendens om testprocedures te standaardiseren. Wat betreft de tribologische standaarden wordt geadviseerd om een beroep te doen op corundum of gehard Cr-staal als tegenlichaam [90AST]. Rekening houdend met de hardheid van Cr_2O_3 was een corundum tegenlichaam dan ook de evidente keuze.

Nikkel-grafiet deklagen

Grafiet is één van de oudst gekende smeermiddelen voor lage temperaturen (§ 3.1). Het was dan ook logisch dat grafiet als eerste smeermiddel in aanmerking kwam om in verschillende metaallegeringen te worden ingebouwd. Het basisidee voor de ontwikkeling van zelfsmurende nikkel-grafiet deklagen werd, zoals zoveel innovaties, ingegeven door de automobielsector en meer bepaald door de motorconstructeurs [94MCC]. In de rage van de lichtgewicht materialen werd het gebruik van aluminiumlegeringen voor motorblokken overwogen (en is het nu reeds gestandaardiseerd in bepaalde op de markt zijnde wagens), maar gezien de vrij lage sterkte van aluminiumlegeringen moest op de cilinderwanden een deklaag worden aangebracht die de tribologische eigenschappen van de klassiek gebruikte grijze gietijzers kon evenaren. Omwille van de goede thermische geleiding van nikkel en zijn behoorlijke resistentie ten aanzien van corrosieve media werd dit materiaal naar voor geschoven, maar dan moest worden tegemoet gekomen aan de hoge wrijving van nikkel in contact met de meeste industrieel gebruikte materialen (§ 6.1). De incorporatie van grafietdeeltjes in de nikkelmatrix stond dan ook aan de wieg van ontwikkelingen die inmiddels hebben geleid tot de introductie van de zogenaamde zelfsmurende NCC's (*Nickel Ceramic Coatings*). Deze deklagen zijn opgebouwd uit een nikkel-keramiek matrix (veelal Ni-P-SiC) waaraan boornitride deeltjes als vast smeermiddel worden toegevoegd (de temperatuursbestendigheid van grafiet bleek te gering om voor motoren in aanmerking te komen). Hiermee kon de droge wrijvingscoëfficiënt onder quasi identieke systeemp parameters worden gereduceerd van 0.12 à 0.15 voor de oorspronkelijke Ni-grafiet lagen en grijze gietijzers tot 0.08 voor de BN houdende NCC's [95AUT].

Het succes van de NCC's houdt echter niet in dat de oorspronkelijke Ni-grafiet combinatie van de markt is verdwenen. Omwille van de voormelde eigenschappen worden deze legeringen frequent gebruikt in allerlei tribologische applicaties voor de chemische en aanverwante industrieën. De deklagen worden meestal gespoten via het elektrisch draadsputten, vlamspuiten of plasmasputten. Teneinde ontbinding van het grafiet te vermijden, wordt hierbij steeds uitgegaan van draden of poeders met een grafiet kern, omgeven door een laag Ni [94MCC, 90GHO]. Analoge voedingsvormen werden ontwikkeld voor andere metalen en andere smeermiddelen, o.a. BN [94ZAL]. Het industrieel belang dat thermisch gespoten zelfsmurende Ni-grafiet lagen innemen, wordt benadrukt door het feit dat de voormelde basispoeders tot voor kort de enige smeermiddel bevattende composietpoeders waren die bij de industriële producenten van voedingsmaterialen voor het thermisch spuiten beschikbaar waren. Het is slechts de laatste jaren dat poeders met een gelijkaardige morfologie, maar een gewijzigde samenstelling, de markt beginnen te penetreren. Wat betreft de draden voor het elektrisch spuiten werden, gelijktijdig met de ontwikkeling van de nikkel-grafiet systemen, ook met grafiet gevulde koperdraden (of koperlegeringen) ontwikkeld, voornamelijk onder impuls van de producenten van elektromotoren. Gezien het

wijdverspreide gebruik om koperlegeringen via draadspuiten te verwerken, werd een analoge ontwikkeling van grafiet houdende koperpoeders niet verder gezet.

Er werden blijkbaar geen inspanningen geleverd om de familie van de voormelde Ni-poeders en/of -deklagen uit te breiden met andere smeermiddel houdende Ni-legeringen. Nochtans werd in de loop der jaren een enorme variëteit van Ni-legeringen ontwikkeld, waarbij werd en wordt ingespeeld op de industriële noden betreffende een verhoogde corrosie-, straling- en/of temperatuursbestendigheid. Vele van deze legeringen zijn, omwille van een hoge wrijvingscoëfficiënt, echter niet geschikt om als tribologisch materiaal dienst te doen (zie o.a. [97PAU] voor Ni-Cr legeringen). De introductie van smeermiddelen in deze materialen zou toelaten om de voormelde verbeteringen te combineren met een verlaagde wrijving en zou zodoende de markt voor zelfsmurende materialen verder kunnen doen uitbreiden. Dit idee zal dan ook in hoofdstuk 6 op een experimentele basis worden uitgewerkt.

De ontwikkeling van 'zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen' wordt voornamelijk gemotiveerd door de verhoogde levensduur van de smering en de daaraan verbonden technologische en economische voordelen.

De wijze waarop zelfsmurende deklagen een smeermiddellaag op hun oppervlak vormen, kan voor ductiele materialen worden beschreven als het initieel vervormen en uitduwen van het smeermiddel onder invloed van een aan en in het oppervlak voortschrijdende plastische zone (Alexeyev-Jahanmir model). Zodra het smeermiddel het oppervlak bereikt, wordt het door het tegenlichaam verder uitgespreid. Voor minder ductiele materialen zal het smeermiddel veeleer worden vrijgegeven via het oppervlakkig verbrossen van het matrixmateriaal. De inbouw van zachte deeltjes in een harder matrixmateriaal kan een ductiliteitsverhoging en dus slijtagereductie induceren op voorwaarde dat de verdeling en concentratie van het smeermiddel evenals de grensvlaksterkte tussen smeermiddel en matrixmateriaal nauwkeurig worden gecontroleerd. Door het smeermiddel productiematig een lamellaire georiënteerde verdeling evenwijdig met het oppervlak mee te geven, kan bovendien een extra reductie van wrijving en slijtage worden bewerkstelligd.

Deze lamellaire smeermiddelverdeling kan worden bekomen via het thermisch spuiten van draden of poeders met een beredeneerde samenstelling en/of structuur. Bij het toepassen van de voormelde theorieën omtrent het vrijgeven van het smeermiddel, dient bij thermisch gespoten zelfsmurende deklagen wel rekening te worden gehouden met hun aan het proces inherente anisotrope structuur. Deze en via andere methodes bekomen zelfsmurende deklagen laten bovendien toe om aan enkele belangrijke bezwaren ten aanzien van volledig uit zelfsmurend materiaal opgebouwde componenten tegemoet te komen. Deklagen kunnen worden aangebracht op praktisch elk structuurmateriaal, dat dan zal instaan voor de mechanische integriteit van de gehele component. De deklaag zal instaan voor een gereduceerde wrijving en een verhoogde slijtageweerstand. Zodoende wordt geen overbodig smeermiddel in de component gebracht en wordt een verhoogde performantie volgens de principes van de composietmaterialen bekomen: elk materiaal laten doen wat het het beste kan.

3.3. Besluit

'Zelfsmerende materialen met vaste smeermiddelen' zullen op korte en op lange termijn de technologische wereld meer en meer gaan kleuren. Diverse toepassingen, met de adiabatische dieselmotor als het grote boegbeeld voorop, zullen van een verbeterde energiehuishouding, een verlaagde ecologisch schadelijke emissie en een hogere economische rentabiliteit kunnen getuigen. Voorwaarde is wel dat daartoe een grondige optimalisatie wordt doorgevoerd van de eigenschappen van de individuele componenten in synergie met het samenstellend geheel. Bovendien dient deze optimalisatie te worden uitgevoerd in functie van alle *systeemparameters* die in de beoogde toepassing worden onderkend.

Zelfsmerende deklagen zijn opgebouwd uit twee individuele componenten: de matrixfase en het vast smeermiddel, waarbij iedere component op zich een composietmateriaal kan uitmaken. In theorie dient hieraan een derde component te worden toegevoegd: het substraat. Indien echter een goede hechting tussen substraat en deklaag is bekomen, kan de werking van het zelfsmarend materiaal als onafhankelijk van het substraat worden beschouwd. Teneinde zijn smerende werking te kunnen vervullen, zal het smeermiddel uit de matrix worden vrijgegeven en zich uitspreiden tot een smeermiddellaag die, indien ze een bepaalde dikte heeft bereikt, als onafhankelijk van het onderliggend zelfsmarend materiaal kan worden beschouwd. In dit geval wordt voldaan aan de klassieke principes omtrent smering met vaste smeermiddelen en de invloed van de verschillende systeemparameters op hun smerend gedrag. Bij een onvoldoende dikte van de smeermiddellaag, veroorzaakt door het gradueel wegslijten van het smeermiddel of bij het inlopen, zal een synergie tussen deze laag en het zelfsmarend materiaal toelaten om de smeermiddellaag terug aan te vullen en zodoende een continue smering te verzekeren. Dit uitwisselingsstadium gaat gepaard met slijtage van zowel matrixmateriaal als smeermiddel, waarbij de mate van slijtage o.a. afhankelijk zal zijn van de sterkte en taaierheid van de gehele zelfsmerende deklaag. Deze mechanische eigenschappen worden niet alleen bepaald door de individuele eigenschappen van de opbouwende componenten, maar evenzeer door hun onderlinge wisselwerking en de systeem-parameters. Bovendien kan via een beredeneerd productieproces een extra verlaging van wrijving en slijtage worden bewerkstelligd.

Het '*Thermisch spuiten*' van draden of poeders met een beredeneerde samenstelling en/of structuur laat toe om tegen een redelijke kostprijs en binnen een korte tijdspanne kwalitatief hoogstaande '*zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen*' af te zetten op ingewikkelde mechanische componenten. Daar waar een langdurige smering van moeilijk toegankelijke plaatsen vereist is en/of waar bepaalde systeem-parameters het gebruik van hydrodynamische smeermiddelen uitsluiten, zal het gebruik van '*thermisch gespoten zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen*' een antwoord bieden.

4. Productie en optimalisatie van zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen

In de voorgaande hoofdstukken werd dieper ingegaan op de drie kernbegrippen die het voorliggende werk beheersen: het *plasmaspuiten*, de *aard en het gebruik van vaste smeermiddelen* en tenslotte de aanwending van deze smeermiddelen voor het bekomen van *zelfsmurende componenten en deklagen*.

Op basis van deze kennis zal in dit hoofdstuk de productiemethode voor het aanmaken van zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen worden voorgesteld (§ 4.1). Vervolgens wordt dieper ingegaan op de procedure die werd gehanteerd om de doelstellingen van deze studie te realiseren (§ 4.2). De in dit hoofdstuk vooropgestelde productiemethode en optimalisatieprocedure zullen dan in de volgende hoofdstukken worden geïllustreerd en geverifieerd op basis van het keramische $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ systeem (hoofdstuk 5) en metallische Ni20Cr-CaF_2 en $\text{Ni20Cr-(BN)}_{\text{hex}}$ deklagen (hoofdstuk 6).

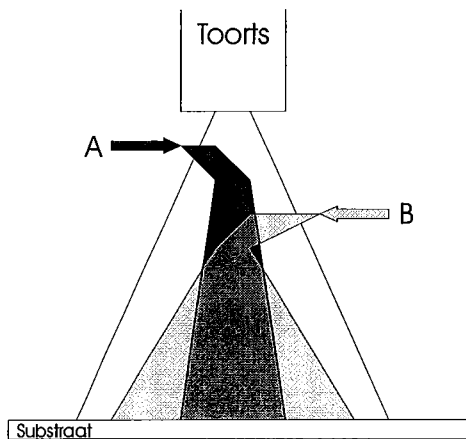
4.1. Het productieproces: agglomeratie en plasmaspuiten

Een plasma bestaat in essentie uit een turbulente stroming van ionen, elektronen, neutrale atomen en moleculen (cf. § 2.2.1). Een poederdeeltje dat in een dergelijke omgeving wordt geïnjecteerd, zal een traject volgen dat wordt bepaald door de hydrodynamische karakteristieken van het turbulente medium en door enkele deeltjeseigenschappen, zoals de dichtheid, de grootte, de morfologie en de snelheid en richting van injectie t.o.v. het plasma. Het gevolgde traject zal op zijn beurt de thermische geschiedenis van het deeltje bepalen en dus de mate van smelting die het deeltje bereikt bij impact met het substraat. Dit laatste bepaalt dan de aard en de kwaliteit van de resulterende deklaag.

Alle poeders worden gekenmerkt door een spreiding op de voormelde deeltjeseigenschappen. Afhankelijk van deze spreiding zullen de deeltjes een verschillend traject in het plasma volgen, waarbij deze verschillen meer uitgesproken zijn naarmate de spreiding op één of meerdere van de deeltjeseigenschappen toeneemt [97FIN, 93VAR]. Dit kan leiden tot een segregatie van de poederdeeltjes, hetgeen op zijn beurt resulteert in segregatiepatronen in de deklaag [94SHAW, 93MES].

Voor het spuiten van de zelfsmurende deklagen werd uitgegaan van commercieel beschikbare poeders. Vermits bij aanvang van het onderzoek slechts één vast smeermiddel bevattend composietpoeder op de markt te vinden was (Ni-grafiet, cf. § 3.2.5.2), werd ervoor geopteerd om de productie te baseren op een samenbrengen van twee afzonderlijke poeders, zijnde een keramisch of metallisch poeder als matrixmateriaal en een poedervormig vast smeermiddel als in de deklaag aan te brengen smerende fase. Omwille van het grote verschil in zowel dichtheid, gemiddelde deeltjesgrootte als morfologie (zie § 5.1.2 en § 6.1.2) wordt echter een aanzienlijke segregatie van beide componenten verwacht indien een los poedermengsel als voeding voor de plasma-installatie zou worden gebruikt. Dit wordt bevestigd door andere onderzoekers die trachtten om op een dergelijke wijze composiet deklagen aan te maken [97LIM, 93BOU, 93MES].

Om aan dit segregatieprobleem tegemoet te komen, werden verschillende variaties op het thermisch spuiten naar voor geschoven. Zo zou co-depositie een mogelijke uitweg bieden. Hierbij worden de basispoeders ieder via een afzonderlijke voedingspoort in



Figuur 4.1: Schematische illustratie van segregatie tijdens de co-depositie van twee verschillende en via afzonderlijke voedingspoorten geïnjecteerde poeders A en B.

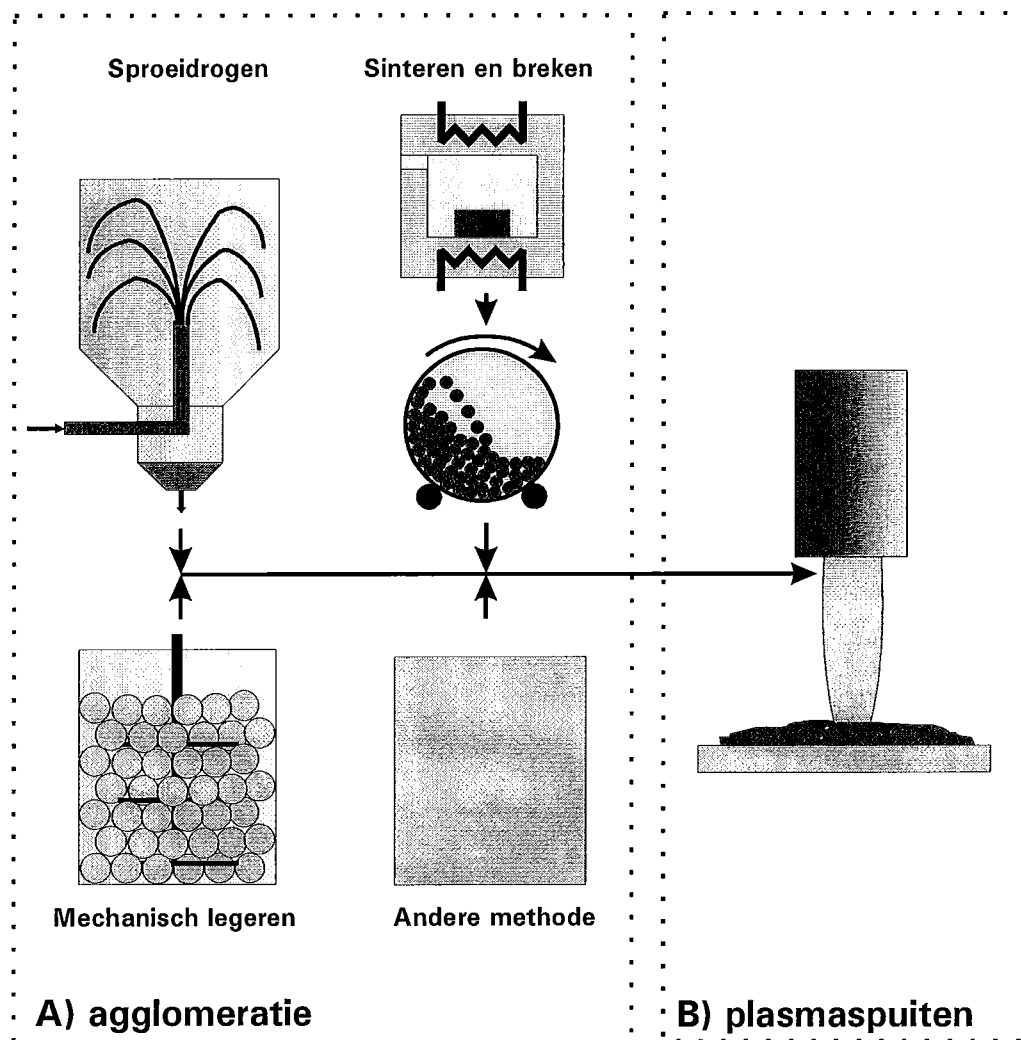
het plasma geïnjecteerd, waarbij voor ieder poeder de optimale injectieparameters worden bepaald en ingesteld [97FIN]. Vermits ieder poeder hierbij o.a. een andere injectiesnelheid en een andere spuitafstand vereist en er eveneens moet worden rekening gehouden met de relatieve oriëntatie van de verschillende poederpoorten en het verschil in verdampings-snelheid, wordt het bepalen en instellen van al deze verschillende parameters een complex en tijdrovend probleem. Bovendien zal, zelfs bij een optimale instelling van alle parameters, het segregatieprobleem niet kunnen worden vermeden. Omwille van het verschil in spreiding op de deeltjeseigenschappen van de basispoeders onderling, zal de spreiding op de gevolgde trajecten variëren en zal alsnog een segregatie van de verschillende componenten optreden [97FIN]. Dit wordt schematisch

geïllustreerd in *figuur 4.1*, waarbij de trajecten van een poeder A zich situeren binnen de zwarte zone en die van een poeder B binnen de grijze zone. Ondanks dat in het centrale gedeelte beide poeders worden gemengd (donker grijs), ontstaat aan de rand een segregatie van deeltjes van het B poeder. Ook indien gebruik wordt gemaakt van technieken met een axiale poederinjectie (o.a. inductief plasmaspuiten [92BOU] en het drie-toortsen principe [98ZIE]), waarbij de injectieparameters minder kritisch zijn, zal de hiervoor vermelde spreiding op de spreiding van de poedereigenschappen een zekere mate van segregatie van de basiscomponenten induceren.

Een segregatie van twee verschillende poeders zou grotendeels kunnen worden vermeden indien, in navolging van het reeds vermelde Ni-grafiet systeem, gebruik wordt gemaakt van een composiet-poeder. Hierbij vormt ieder deeltje een composiet van de basiscomponenten in een verhouding die de voor de deklaag gevraagde verhouding benadert. Voor een exacte bepaling van de componentenverhouding in het poeder in functie van de gevraagde verhouding in de deklaag, moet rekening worden gehouden met materiaalverliezen die tijdens de productie van het composietpoeder en/of het thermisch spuiten kunnen optreden. Deze verliezen worden o.a. gecontroleerd door het verschil in verdampingssnelheid tussen de componenten, hun relatieve positie binnen een composietdeeltje en de onvermijdelijke segregatie te wijten aan de spreiding op de deeltjeseigenschappen binnen het composietpoeder. Vermits de exacte invloed van al deze parameters verre van bekend is, zal een voorafgaande bepaling van de componentenverhouding binnen het poeder in functie van deze binnen de deklaag slechts mogelijk zijn via een schatting van het effect van de vermelde parameters en een eventuele terugkoppeling na productie.

Rekening houdend met de voorgaande beschouwingen, wordt voor de aanmaak van de in dit werk bestudeerde zelfsmurende deklagen een productieproces voorgesteld waarbij in een eerste stap de basiscomponenten (i.e. een matrixpoeder en een poedervormig vast smeermiddel) worden geagglomereerd teneinde het hiervoor vermelde composietpoeder te bekomen. Deze agglomeraten worden vervolgens als voeding voor het plasmaspuiten gebruikt (*figuur 4.2*). “Agglomeratie” wordt hierbij

gedefinieerd als “het samenbrengen van twee of meer basispoeders in een nieuw composietpoeder, waarvan ieder deeltje is opgebouwd uit minstens één van de deeltjes van ieder van de basispoeders”. Andere productiemethodes van composietpoeders, zoals bv. de productie van Ni-grafiet poeders via het Sheritt-Gordon proces [98VER, 84ASMa], worden niet als agglomeratie aanzien. De agglomeratiemethode wordt bepaald door de aard van de basispoeders en de gewenste eigenschappen van de agglomeraten. In figuur 4.2 worden de drie agglomeratiemethodes aangegeven die voor de productie van de zelfsmerende deklagen worden gebruikt, zijnde het sproeidrogen en de sinter-en-breek methode (SEB) voor de lagen met een keramische matrix en het mechanisch legeren voor de lagen met een metallische matrix. De keuze voor deze agglomeratiemethodes zal verder worden toegelicht in de overeenkomstige paragrafen (§ 5.2 en § 6.2). Ook andere agglomeratiemethodes zijn beschikbaar, zoals het uitdampen van suspensies [91REE]



Figuur 4.2: Het door de doctorandus voorgestelde productieproces van zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen:

A) agglomeratie (sproeidrogen, de sinter-en-breek methode, mechanisch legeren of een andere agglomeratiemethode), gevolgd door
B) plasmaspuiten.

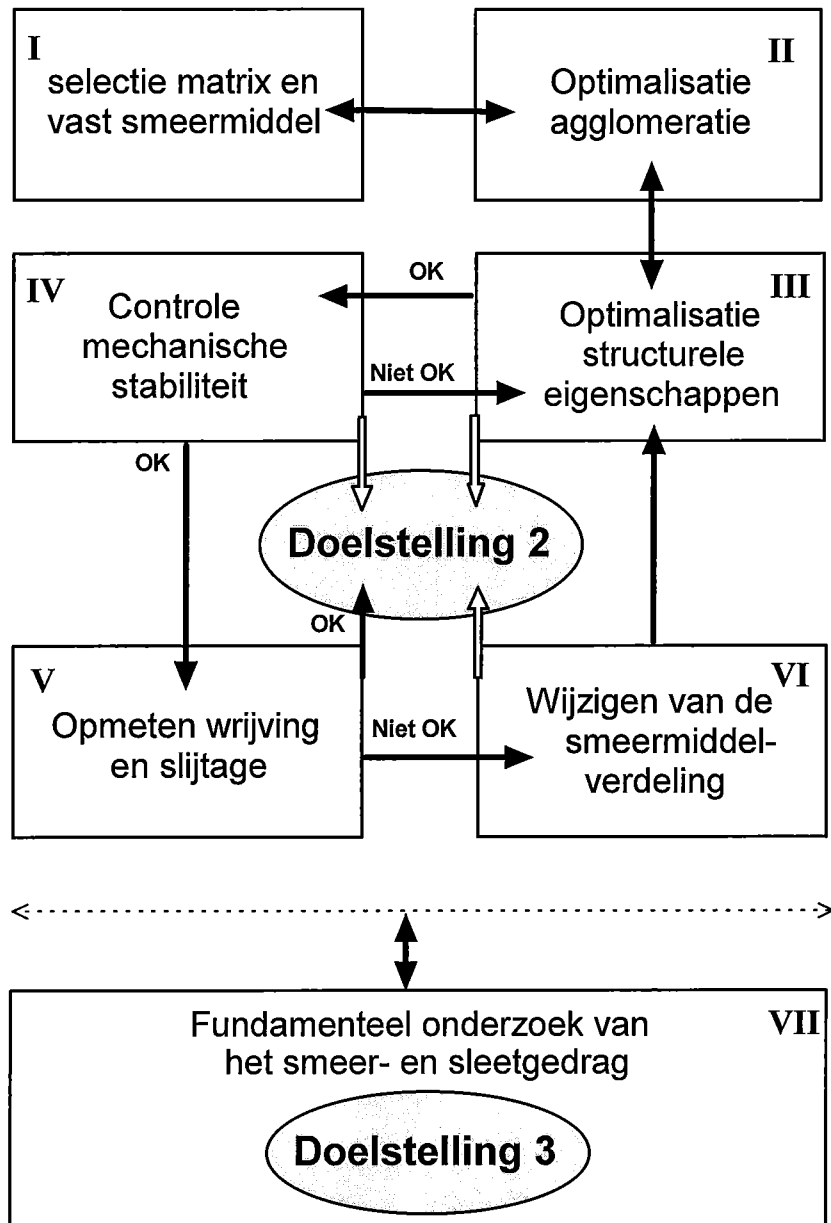
of granulatie via een roterende geïnclineerde schotel [91LUK]. Voor een bespreking van deze andere agglomeratietechnieken wordt verwezen naar de gespecialiseerde literatuur (zie o.a. [93KLA, 91BEC, 91SCH]).

De verhouding tussen de componenten in het initiële poedermengsel voor agglomeratie (in het vervolg van de tekst wordt deze verhouding aangeduid in termen van de initiële concentratie van het smeermiddel C_s^i) wordt bepaald op basis van literatuurgegevens en eigen inzichten. Afhankelijk van de productieparameters zal deze verhouding al dan niet dalen tot een waarde C_s^a in de agglomeraten en vervolgens tot een waarde C_s^d in de resulterende deklagen. Vermits voor vele productiemethodes deze relaties onbekend en moeilijk te modelleren zijn, zal enkel op een empirische basis kunnen worden geoordeeld of de initieel gekozen concentratie toereikend is of moet worden bijgestuurd. De gevoerde redeneringen zijn materiaal- en procesafhankelijk en zullen ten gepaste tijde worden verduidelijkt.

De productie van zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen verloopt in twee consecutieve stappen. Eerst worden de basispoeders geagglomereerd, waarna de agglomeraten als voeding voor het plasmaspuiten worden gebruikt. Deze benaderingswijze laat toe om zelfsmerende deklagen te bekomen met een homogene microstructuur en een homogeen verloop van de wrijving- en slijtage-eigenschappen over het volledige oppervlak. Dit productieproces is niet enkel bruikbaar voor de in dit werk besproken materiaalsystemen en agglomeratiemethodes, maar wordt als een algemene en segregatievrije productiemethode voor tweefasige deklagen of vrijstaande componenten voorgesteld.

4.2. Iteratieve optimalisatie van de relatie tussen de productieparameters en de deklaageigenschappen

In deze paragraaf wordt weergegeven op welke wijze de relatie tussen de productieparameters en de eigenschappen van zelfsmerende deklagen kunnen worden geanalyseerd en geoptimaliseerd. Deze procedure werd bij aanvang van de doctoraatswerkzaamheden voorgesteld en werd grotendeels gevolgd tijdens het onderzoek naar zelfsmerende $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$, $\text{Ni}_2\text{OCr-CaF}_2$ en $\text{Ni}_2\text{OCr-BN}$ deklagen (cf. hoofdstukken 5 en 6). De procedure wordt schematisch weergegeven in figuur 4.3.



Figuur 4.3: Optimalisatieprocedure voor de productie van zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen (De doelstellingen werden geformuleerd in § 1.3).

I. Selectie van het matrixmateriaal en het vaste smeermiddel

De rol en de selectiecriteria van beide materialen werden reeds toegelicht in hoofdstuk 3. Voor beide fasen worden zowel één- als meergefasige materialen aangewend. In essentie verandert een eventuele meergefasigheid niets aan de optimalisatieprocedure, maar wel aan de complexiteit van het geheel. Het aantal mogelijke interacties neemt toe, waardoor de verdere optimalisatie en karakterisatie worden beïnvloed.

Omdat de eigenschappen van de basismaterialen een belangrijke invloed hebben op de selectie en de optimalisatie van de agglomeratiemethode, kan de keuze van de grondstoffen niet worden losgekoppeld van deze volgende stap in de optimalisatieprocedure, hetgeen zich uit in een wederkerige relatie (\leftrightarrow) met stap II.

II. Optimalisatie van de agglomeratieprocedure

Dit behelst eerst en vooral de keuze van een geschikte agglomeratiemethode in functie van de eigenschappen van de basismaterialen en de beoogde eigenschappen van de agglomeraten. Zoals uit de volgende hoofdstukken zal blijken, zal deze keuze voor een groot gedeelte de verdeling van het smeermiddel in de zelfsmurende deklagen beïnvloeden.

Na de selectie van de methode dient op zoek te worden gegaan naar de optimale agglomeratieparameters, waarbij een zo homogeen mogelijke verdeling van het smeermiddel in en over de agglomeraten wordt nagestreefd. Zoals is gebleken uit het experimentele onderzoek (hoofdstuk 5), dient ook de mechanische stabiliteit van de agglomeraten nauwkeurig te worden geëvalueerd in functie van de volgende productiestap. Enkel een voldoende mechanische stabiliteit van de agglomeraten zal na het plasmaspuiten resulteren in een homogene smeermiddelverdeling. Als bijkomende voorwaarde dient ook de thermische stabiliteit van zowel de individuele fasen als de agglomeraten te worden verzekerd. De uiteindelijke deklaageigenschappen zijn o.a. afhankelijk van de wisselwerking tussen de agglomeraateigenschappen en de spuitparameters, hetgeen resulteert in een wederkerige relatie tussen optimalisatiestappen II en III.

III. Optimalisatie van de structurele deklaageigenschappen

Deze stap vormt de spil van de optimalisatie van alle deklaageigenschappen (stappen III tot en met VI). In eerste instantie wordt, in wisselwerking met de agglomeratie, gestreefd naar een optimale lamellaire uitspreiding van de plasmagespoten deeltjes, een minimale porositeit, een minimaal gehalte aan ongewenste fasen en een homogene verdeling van de smeermiddeldeeltjes in de deklaag (structurele eigenschappen). Enkel onder deze voorwaarden kan men relatief zeker zijn dat de nog te analyseren eigenschappen, i.e. de mechanische stabiliteit en de tribologische karakteristieken (IV tot en met VI), representatief zijn voor de gehele deklaag en voor deklagen die op een identieke wijze zouden worden geproduceerd. Uit het onderzoek naar plasmagespoten lagen is gebleken dat enkel lagen met goede structurele eigenschappen ook over adequate mechanische en/of chemische eigenschappen 'kunnen' beschikken^(4.1) (cf. hoofdstuk 2). Lagen die een inadequate microstructuur vertonen, zullen bijna zeker over inferieure mechanische en/of chemische eigenschappen beschikken.

^(4.1) Merk op dat soms opzettelijk een qua mechanische eigenschappen minder gunstige microstructuur wordt nagestreefd, zoals bv. de hoge porositeit van TBC's [98WIG].

Een geoptimaliseerde microstructuur vormt dus een noodzakelijke voorwaarde voor het succes van de volgende optimalisatiestappen .

IV. *Controle van de mechanische stabiliteit*

Deze stap vormt een eerste controle op de mechanische integriteit van de geproduceerde deklagen. Hiermee wordt zowel een controle van de hechting aan het substraat als van de interne cohesie van de deklaag beoogd. Hiervoor kan een beroep worden gedaan op hechtingstesten, die bij een afdoende hechting toelaten om de interne cohesie te evalueren (zie o.a. [94LIN] voor een overzicht van deze testen) of op testen die toelaten om de adhesie aan het substraat en de interne cohesie afzonderlijk te controleren (bv. Vickers-micro-indentatie [97LEI, 92DAL]). Tijdens deze studie werd er voor geopteerd om onmiddellijk na het plasmaspuiten de hechting visueel macroscopisch te controleren en de mate van porositeit en/of onzuiverheden aan het deklaag-substraat grensvlak te analyseren in combinatie met de analyse van de microstructuur (licht- en elektronen-microscopische evaluatie van sneden loodrecht op het deklaagoppervlak). Deze analyses geven een eerste indicatie met betrekking tot de mechanische stabiliteit van de deklagen en laten veelal toe om slechte lagen onmiddellijk te elimineren. De lagen die deze eerste controle passeerden werden onmiddellijk doorgeschoven naar de volgende analyse, i.e. de slijtagetesten. Bij een inadequate mechanische stabiliteit zal zich dit uiten in een excessieve slijtage van de deklaag zelf (beperkte interne cohesie) en/of het afpellen van de laag omwille van een beperkte hechting met het substraat. Tegelijkertijd wordt voor lagen met een adequate mechanische stabiliteit een eerste indicatie van de wrijvings- en slijtage-karakteristieken bekomen. Deze werkwijze, waarbij dus stappen IV (mechanische stabiliteit) en V (wrijving en slijtage) van de optimalisatieprocedure worden geïntegreerd, laat een versnelde optimalisatie toe.

V. *Opmeten van wrijving en slijtage*

De wrijving en slijtage worden opgemeten teneinde een beeld te bekomen van de mate van 'zelfsmering' en de daarmee gepaard gaande slijtage. Enkel lagen die over de geschikte mechanische stabiliteit, een lage wrijving en een beperkte slijtage beschikken^(4.2), kunnen onder de noemer 'zelfsmerend' worden geclassificeerd. Indien een goede mechanische stabiliteit werd waargenomen, kan een minder gunstige wrijving en/of slijtage vermoedelijk worden gerelateerd aan een niet geschikte smeermiddelverdeling.

VI. *Wijzigen van de smeermiddelverdeling*

De verdeling van het smeermiddel wordt gekenmerkt door verschillende parameters. De concentratie van het smeermiddel in de laag, de grootte van de smeermiddelgebieden, het aantal smeermiddelgebieden per eenheidsvolume en de 'mate van distributie [89OND]' zijn slechts enkele parameters die toelaten om een fasenverdeling te kwantificeren. Door in te spelen op deze parameters kunnen de wrijving en slijtage van zelfsmerende deklagen worden gemodificeerd. Dit werd ondermeer aangetoond bij de parametrische beschrijving van de vorming van een smeermiddellaag via het AJ-model (§ 3.2.2.1). Bij het ervaren van een minder gunstige wrijving en/of slijtage in stap V, kan via stap VI worden

^(4.2) *Wrijving en slijtage vertonen niet noodzakelijk een correlatie. Er kan echter wel worden gesteld dat een beperkte mechanische stabiliteit vrijwel zeker zal resulteren in een hoge mate van slijtage.*

gestreefd naar een verbetering van de tribologische eigenschappen. Deze wijziging van de smeermiddelverdeling heeft echter automatisch een invloed op de structurele en mechanische eigenschappen van de deklaag, waardoor bij het uitvoeren van stap VI automatisch moet worden teruggeschakeld naar stap III. Zodoende wordt een nieuwe lus voor de optimalisatie van de deklaageigenschappen doorlopen. Enkel indien in stap V de gewenste tribologische karakteristieken worden teruggevonden, kan worden gesteld dat een zelfsmurende deklaag op basis van de in stap I gekozen materialen, werd gecreëerd (zwarte pijl naar doelstelling 2, cf. § 1.3). De verbanden tussen de productieparameters en de eigenschappen (doelstelling 2) kunnen dan worden opgesteld rekening houdend met de informatie bekomen uit alle optimalisatiestappen. Dit wordt in figuur 4.3 gevisualiseerd via de zwarte pijl die vanuit stap V en de witte pijlen die vanuit stappen III, IV en VI tot de realisatie van de voornaamste doelstelling van dit doctoraat bijdragen.

VII. *Fundamenteel onderzoek van het smeer- en sleetgedrag*

Het doorlopen van de voorgaande iteratieve procedure levert slechts een gedeelte van de informatie die vereist is om het smeer- en sleetgedrag van zelfsmurende deklagen op een microscopische schaal te kunnen verklaren (doelstelling 3). Zo is in het voorgaande een gedetailleerde analyse van de sleetsporen en het slijtageresidu (*debris*) niet noodzakelijk, alhoewel het net deze informatie is die het al dan niet zelfsmurende gedrag van de bestudeerde deklagen kan verklaren. Er zijn dus bijkomende analyses nodig voor de realisatie van de derde doelstelling, i.e. het begrijpen van de mechanismen die op microscopische schaal het smeer- en sleetgedrag van zelfsmurende deklagen bepalen.

De tijdens dit doctoraat uitgevoerde optimalisatieprocedures kwamen voor alle bestudeerde materiaalcombinaties in grote lijnen overeen met de hier voorgestelde, met dien verstande dat de iteratielus voor de Cr_2O_3 - CaF_2 systemen slechts tweemaal en voor de Ni20Cr-smeermiddel systemen slechts eenmaal werd doorlopen. Hiermee konden bepaalde relaties tussen de productieparameters en de deklaageigenschappen reeds op een kwantitatieve wijze worden vastgelegd. Voor andere relaties bleef dit voorlopig beperkt tot een kwalitatieve benadering. De bekomen informatie is hierbij voldoende consistent om als een goed fundament voor de verdere iteratieve en kwantitatieve uitbouw van de beoogde relaties te worden aangewend.

Voor het analyseren en optimaliseren van de relatie tussen de productieparameters en de structurele, mechanische en tribologische eigenschappen van 'thermisch gespoten zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen' wordt een iteratieve procedure voorgesteld. Uitgaande van de selectie van het matrixmateriaal en een vast smeermiddel, worden achtereenvolgens de agglomeratie, de structurele deklaageigenschappen (porositeit, vreemde fasen, smeermiddelverdeling, lamellaire structuur), de mechanische eigenschappen (hechting en interne cohesie) en de tribologische eigenschappen (wrijving en slijtage) geanalyseerd en eventueel aangepast via onderlinge terugkoppeling en/of een wijziging van de smeermiddelverdeling. De dusdanig bekomen informatie laat niet enkel toe om de productie-eigenschappen relatie te optimaliseren, maar vormt eveneens de basis voor de analyse van de microscopische mechanismen die het al dan niet zelfsmurend karakter van de bestudeerde deklagen bepalen.

4.3. Besluit

De segregatievrije productie van ‘zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen’ vereist een voorafgaande agglomeratie van de basiscomponenten, i.e. het matrix-materiaal en het vast smeermiddel (§ 4.1). Zodoende kunnen zelfsmerende deklagen worden bekomen die een homogene verdeling van de smeermiddeldeeltes in de matrix vertonen, waardoor een eerste voorwaarde tot het bekomen van homogene mechanische en tribologische eigenschappen wordt vervuld. De structurele, mechanische en tribologische eigenschappen van zelfsmerende deklagen kunnen worden gerelateerd aan hun productieparameters via een iteratieve optimalisatie-procedure (§ 4.2).

De door de doctorandus voorgestelde productie- en optimalisatiemethode laten toe om op een adequate en gerichte wijze ‘zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen’ te produceren die over superieure tribologische eigenschappen beschikken. De voorgestelde werkwijze wordt naar voor geschoven als de ideale basis voor een verdere optimalisatie van reeds bestaande systemen en de succesvolle technoeconomische marktintroductie van nieuwe zelfsmerende deklagen en de daaraan verbonden toepassingen.

5. Productie en eigenschappen van Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen

De in hoofdstuk 4 geschetste productiemethode en optimalisatieprocedure voor 'zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen' worden in dit hoofdstuk toegepast op het Cr_2O_3 - CaF_2 systeem. De invloed van de productie- en systeemp parameters op de resulterende microstructuur en de wrijving- en slijtage-eigenschappen wordt onderzocht. Nadat in § 5.1 de materiaalkeuze wordt gemotiveerd, zal in § 5.2 dieper worden ingegaan op de agglomeratie van Cr_2O_3 en CaF_2 poeders en wordt de invloed van de agglomeratiemethode op enkele voor het onderzoek belangrijke agglomeraat-eigenschappen geanalyseerd. Vervolgens wordt in § 5.3 de aandacht toegespitst op het plasmaspuiten van de Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten. Hierbij zal eerst worden gezocht naar de optimale parameters voor het spuiten van zuiver Cr_2O_3 . Deze parameters worden dan als uitgangspunt gebruikt voor het optimaliseren van de spuitparameters voor de Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten in functie van de microstructuur van de bekomen deklagen. Vervolgens wordt in § 5.4 dieper ingegaan op de bepaling en de verklaring van de smeer- en sleeteigenschappen van de geproduceerde Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen. Bij wijze van besluit worden in § 5.5 dan de belangrijkste verbanden tussen de productieparameters en de structurele en tribologische eigenschappen van plasma-gespoten Cr_2O_3 - CaF_2 lagen geanalyseerd.

5.1. Materiaalkeuze

5.1.1. Motivatie

Volgens de definitie zijn 'zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen' opgebouwd uit een 'slijtagebestendig matrixmateriaal' en 'chemisch compatibele vaste smeermiddeldeeltes' (§ 1.1). De compatibiliteit is een noodzakelijke voorwaarde opdat de smering zou worden verzekerd. Indien onder operationele omstandigheden het smeermiddel met de matrix of de omgeving zou reageren, wordt een systematische daling van het smeermiddelgehalte bekomen. Dit leidt veelal tot een ongewenste verhoging van de wrijving. Dit betekent echter niet dat tijdens de productie van zelfsmerende deklagen geen incompatibiliteit zou mogen optreden. Zo zal bv. worden aangetoond dat het optreden van een reactie tussen matrix- en smeermiddelfase een gunstige invloed heeft op de productie (§ 5.2); er wordt een verbeterde integriteit van de agglomeraten en een homogenisatie van de deklagen bekomen. De compatibiliteitsvoorwaarde moet dus worden gehanteerd in functie van de beoogde toepassingsvoorwaarden.

Wat betreft de experimentele productie van zelfsmerende keramische deklagen werd geopteerd voor een verdere studie van het reeds eerder vermelde Cr_2O_3 - CaF_2 systeem (§ 3.2.5.2). Deze keuze werd ingegeven door het sterk verbreide gebruik van Cr_2O_3 voor tribologische toepassingen waar een hoge temperatuursresistentie moet worden gekoppeld aan een minimale wrijving en slijtage en/of een hoge corrosieresistentie. Zo worden plasmagespoten Cr_2O_3 deklagen teruggevonden op geleidingsringen voor de zuigers van automotoren [95RIC] of op geleidingspoelen in de textielnijverheid [91GU]. De superieure tribologische eigenschappen van Cr_2O_3 zijn o.a. te danken aan de relatief hoge taaiheid en hardheid in vergelijking met de andere oxides (tabel 5.1). Bovendien vertonen oxides een veel hogere oxidatieweerstand dan carbides en nitrides, waardoor de oxides bij hoge temperaturen en in een zuurstof houdende atmosfeer over een betere performantie beschikken [97DEL]. De geoxideerde toestand

eigenschap		Al_2O_3	TiO_2	Cr_2O_3
hardheid Vickers	GPa	18-23	7-11	29
breuktaaiheid	MPa.m ^{1/2}	2.7-4.2	2.5	3.9
treksterkte	MPa	69-103	276-1034	>262
E-modulus	GPa	380	283	>103

Tabel 5.1: Mechanische eigenschappen van enkele gesinterde oxides [91SCH].

laat toe om het plasmaspuiten uit te voeren onder normale atmosferische omstandigheden, daar waar carbides of nitrides moeten worden verwerkt in een inerte atmosfeer (cf. § 2.2.2.3). Cr_2O_3 laat aldus toe om een hoge thermodynamische stabiliteit te combineren met een superieure mechanische performantie en een verlaagde productiekost.

Ondanks het gunstig tribologisch gedrag van Cr_2O_3 bij hoge temperaturen is de realiseerbare wrijvingscoëfficiënt (naargelang de systeemp parameters $\mu = 0.42$ à 0.26 bij 400 à $650^\circ C$ [98VOS, 93LIUb, 90WAN]) nog steeds vrij hoog in functie van de door Liu en Kamo beoogde toepassing, i.e. de ontwikkeling van adiabatische dieselmotoren [91LIU, 91KAM]. In deze zin zou het aanbrengen van een bijkomende vaste smering (hydrodynamische smeermiddelen verdampen en/of ontbinden bij de gestelde temperaturen, cf. hoofdstukken 1 en 3) de beoogde reductie van de wrijvingscoëfficiënt kunnen bewerkstelligen. Bovendien moet de aanvoer van het smeermiddel naar de te smeren oppervlakken worden gegarandeerd zonder dat een regelmatige demontage voor smering van het toestel vereist is (cf. § 3.2.1). De ontwikkeling van zelfsmurende Cr_2O_3 deklagen met ingebouwde vaste smeermiddelen kan dan ook aan de gestelde problemen tegemoetkomen.

Als vast smeermiddel wordt het in § 3.1.5.2 gedocumenteerde CaF_2 aangewend. CaF_2 zou in een reducerende omgeving over een hogere stabiliteit beschikken dan Cr_2O_3 [65SLI]. Wat betreft de compatibiliteitsvoorwaarde wordt tot 800 à $900^\circ C$ geen interactie tussen beide componenten waargenomen. CaF_2 ontbindt onder normale atmosferische omstandigheden vanaf $\pm 900^\circ C$ door reactie met zuurstof ter vorming van CaO en toxische fluorgassen [96ALD]. Het zal dus van belang zijn om, rekening houdend met een veiligheidsmarge, de geproduceerde Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen niet te gebruiken boven $800^\circ C$. Onder normale gebruiksvoorwaarden zal deze limiet niet worden overschreden (zie o.a. [91KAM]).

Bij een verdere vergelijking van de thermodynamische eigenschappen van Cr_2O_3 en CaF_2 valt op dat het kookpunt van CaF_2 het smeltpunt van Cr_2O_3 benadert (respectievelijk $T_b = 2530$ en $T_m = 2400^\circ C$). Dit doet vermoeden dat, bij het gebruik van een plasmavermogen dat toelaat om het Cr_2O_3 volledig te smelten, er ten opzichte van Cr_2O_3 een relatief verdampingsverlies van CaF_2 zal optreden. Deze relatieve verdampingsverliezen werden eveneens waargenomen door Liu. Hij stelde tijdens het gelijktijdig plasmaspuiten van Cr_2O_3 en CaF_2 poeders met quasi identieke korrelgrootteverdelingen (gemiddeld $70 \mu m$) een relatief CaF_2 verlies vast van 25% [93LIUa, 93LIUb]. Tijdens de optimalisatie van de productieparameters in functie van de eigenschappen van Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen zal dus moeten rekening worden gehouden met mogelijke CaF_2 verliezen die zowel tijdens de agglomeratie als tijdens het plasmaspuiten kunnen optreden.

Enkel bij een minimale porositeit en defectinhoud wordt een optimale slijtageweerstand voor thermisch gespoten deklagen bekomen (§ 2.1). Dit kan in een meerfasig systeem o.a. worden gerealiseerd door de plasmaparameters zodanig in te stellen dat, rekening houdend met de smeltpunten, warmtegeleidingen, warmtecapaciteiten en korrelgroottes, een deeltje van de moeilijkst te smelten component volledig is gesmolten bij impact met het substraat. Hierbij wordt dan verondersteld dat deeltjes van de andere fasen, die zich in de buurt van een volledig gesmolten deeltje van de moeilijkst te smelten component bevinden, ook volledig gesmolten zullen zijn. Gezien het hogere smeltpunt van Cr_2O_3 ten opzichte van CaF_2 (respectievelijk $T_m = 2400^\circ\text{C}$ en $T_m = 1400^\circ\text{C}$) en de hogere gemiddelde korrelgrootte (lagere specifieke oppervlakte) van de gebruikte Cr_2O_3 poeders (§ 5.1.2), wordt verwacht dat Cr_2O_3 de te smelten component zal uitmaken. De validiteit van de veronderstelling dat dan automatisch ook het CaF_2 volledig gesmolten is, zal worden aangetoond in § 5.3.

Wat betreft de wrijvingscoëfficiënt worden voor CaF_2 waarden gemeld van 0.2 à 0.4 bij 500°C en 0.15 à 0.3 bij 800°C (§ 3.1.5.2). In vergelijking met zuivere Cr_2O_3 deklagen (naargelang de systeemp parameters $\mu = 0.42$ à 0.26 bij 400 à 650°) lijkt dit niet noodzakelijk een spectaculaire daling te zullen opleveren. De realiseerbare daling is echter sterk afhankelijk van de systeemvoorwaarden. Zo bekwam Liu, in een unidirectionele ring-ring tribometer met zuiver Cr_2O_3 als TL en bij 425°C , een reductie van $\mu = 0.32$ à 0.42 voor zuiver Cr_2O_3 tot 0.23 voor Cr_2O_3 - CaF_2 lagen met een smeermiddelconcentratie van 14 à 21 vol.% (§ 3.2.5.2). De slijtage vertoonde een analoge verlaging. Verder onderzoek naar zelfsmerende Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen is dus verantwoord. De deklagen van Liu werden bovendien vervaardigd via het plasmaspuiten van losse Cr_2O_3 - CaF_2 poedermengsels met relatief grote CaF_2 deeltjes (gemiddeld $70\ \mu\text{m}$), hetgeen resulteerde in een vrij inhomogene en grove CaF_2 verdeling [93LIUa, 93LIUb]. Zoals werd aangegeven in § 4.1 zal via het voorafgaand agglomereren van de basiscomponenten een homogenisatie van de deklaagstructuur worden bekomen en wordt zodoende naar een verdere daling van zowel de absolute waarde van de wrijving en de slijtage als naar een daling van de spreiding op deze eigenschappen gestreefd. Bovendien werd geopteerd voor het verfijnen van de CaF_2 verdeling door het gebruik van kleinere CaF_2 deeltjes. Of deze verfijning een effectieve invloed heeft op het smeer- en sleetgedrag zal moeten blijken uit het onderzoek.

In § 3.1.5.2 werd eveneens gemeld dat de combinatie van CaF_2 met andere vaste smeermiddelen (BaF_2 en Ag) een verdere reductie van de wrijvingscoëfficiënt over een groter temperatuurbereik kan induceren. Indien op basis van Cr_2O_3 - CaF_2 mengsels echter kan worden aangetoond dat de in § 4.1 voorgestelde productiemethode inderdaad de verwachte microstructurele homogenisatie en gereduceerde wrijving en slijtage oplevert, kan deze methode zonder veel problemen worden geïmplementeerd voor andere materiaalcombinaties. Voor het huidig onderzoek werd er dus voor geopteerd om slechts een éénfasig smeermiddel aan het Cr_2O_3 toe te voegen teneinde de experimentele karakterisatie te vereenvoudigen.

5.1.2. De experimenteel aangewende grondstoffen

Voor de experimentele productie van zelfsmurende Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen werden Cr_2O_3 poeders aangewend van de firma HC-Starck [92HCS]. De belangrijkste productgegevens evenals enkele empirisch bepaalde eigenschappen worden vermeld in tabel 5.2. Teneinde de invloed van de korrelgrootte op het productieproces te kunnen analyseren, werden initieel twee verschillende korrelgrootteverdelingen aangewend, i.e. een Gaussiaanse verdeling tussen 2 en 12 μm (verder aangeduid als poeder F) en een Gaussiaanse verdeling tussen 5.6 en 45 μm (poeder G). De door de leverancier vermelde parameters werden, buiten de samenstelling, experimenteel bevestigd. Merk op dat de aangegeven samenstellingswaarden uiterste grenzen aangeven, maar dat de uiteindelijke som vanzelfsprekend steeds 100% moet bedragen.

Wat betreft het CaF_2 poeder werd gebruik gemaakt van een poeder met een gemiddelde korrelgrootte van 3.16 μm en een maximale korrelgrootte van 15 μm . Het poeder wordt door de firma Aldrich op de markt gebracht [96ALD]. Enkele productgegevens en experimenteel bepaalde eigenschappen worden aangegeven in tabel 5.2.

poeder	G(rof) Cr_2O_3	F(ijn) Cr_2O_3	CaF_2
productnaam ^o	Amperit 704.3	Amperit 704.026	Aldrich 237949
morfologie ^{o*}	fused and crushed	fused and crushed	sferisch
korrelgrootte gemiddelde g_x (μm) * spreiding (μm) ^{o*}	22.80 tussen 5.6 en 45.0	6.85 tussen 2.0 en 12.0	3.16 kleiner dan 15
samenstelling (gew.%) ^o			99.9% zuiver (De aard en het gehalte van de onzuiverheden werden niet meegedeeld.)
Cr_2O_3	99.5 min.	99.5 min.	
SiO_2	0.25 max.	0.25 max.	
TiO_2	0.15 max.	0.15 max.	
FeO	0.10 max.	0.10 max.	
zuur-oplosbaar	0.15 max.	0.15 max.	
dichtheid (g/cm^3)			
theoretisch ⁺	5.23	5.23	3.18
experimenteel*	5.10	5.10	3.16
thermische eigenschappen			
smeltpunt T_m ($^{\circ}\text{C}$)	2400	2400	1400
kookpunt T_b ($^{\circ}\text{C}$)	4000	4000	2530

Tabel 5.2: Eigenschappen van de experimenteel aangewende poeders. De termen Grof en Fijn Cr_2O_3 drukken de relatieve korrelgrootte van de Cr_2O_3 poeders uit en worden verder aangeduid als poeder G en poeder F. ^o Leveranciergegevens (HC-Starck en Aldrich) [92HCS, 96ALD], * experimenteel bepaalde waarden (morfologie via rasterelektronenmicroscopie (REM), korrelgrootte via laserdiffractie en dichtheid via pycnometrie) en ⁺ theoretische dichtheid volgens de JCPDS databanken [91MCC]. Gezien de door de leverancier vermelde hoge zuiverheid van het CaF_2 poeder, werd geen verder onderzoek verricht naar de aard en het gehalte van de onzuiverheden.

Zelfsmerende deklagen zijn opgebouwd uit een slijtagebestendig matrixmateriaal en chemisch compatibele vaste smeermiddeldeeltjes. Een zinvolle selectie van beide basiscomponenten is gebaseerd op hun individuele eigenschappen en op de voor- en nadelen die bij hun samengaan zullen of kunnen opduiken. Tegelijkertijd mag de compatibiliteit in functie van de omgeving (temperatuur, samenstelling, ...) niet uit het oog worden verloren en moet de materiaalcombinatie via de beoogde productiemethodes kunnen worden verwerkt.

De keuze voor de Cr_2O_3 - CaF_2 combinatie is gebaseerd op de voorgaande filosofie. In de eerste plaats vertonen beide materialen de nodige individuele karakteristieken om respectievelijk als matrixmateriaal (Cr_2O_3 is taai, hard en chemisch inert) en vast smeermiddel (CaF_2 vertoont een lage wrijving vanaf 400°C en is resistent in diverse milieu's) in aanmerking te komen. Ze vertonen onderling geen chemische interactie tot minimaal 800°C . Bij de productie van de Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen via het in hoofdstuk 4 voorgestelde productieproces moet hoofdzakelijk rekening worden gehouden met een verschil in verdampingssnelheid. De in de literatuur vermelde tribologische data geven aan dat het mogelijk moet zijn om deklagen te produceren die, ten opzichte van zuiver Cr_2O_3 en voor toepassingen bij temperaturen van 400°C tot 800°C , een behoorlijke slijtageresistentie en een lagere wrijving vertonen.

5.2. Agglomeratie: sproeidrogen versus de sinter-en-breek methode

Het 'agglomereren-en-plasmaspuiten procédé' voor de depositie van 'zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen' werd voorgesteld als oplossing voor de segregatieproblemen die bij het plasmaspuiten van losse poedermengsels optreden (§ 4.1). In deze paragraaf zal dieper worden ingegaan op twee technieken die voor het agglomereren van een keramisch matrixmateriaal (Cr_2O_3) en een vast smeermiddel (CaF_2) kunnen worden aangewend: het sproeidrogen en de Sinter-En-Breek methode (SEB). Beide methodes laten toe om op een eenvoudige wijze de benodigde Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten te produceren. De productie en de eigenschappen van de agglomeraten worden bestudeerd en gerelateerd aan de eigenschappen waarover de agglomeraten moeten beschikken om als voeding voor het plasmaspuiten in aanmerking te komen.

5.2.1. Sproeidrogen: Fysische interacties in de hoofdrol

5.2.1.1. De methode in een notendop

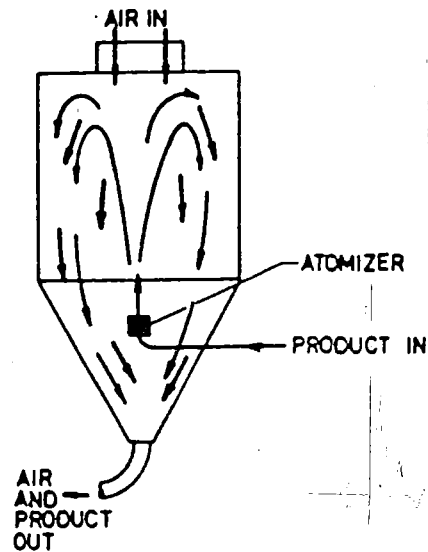
Sproeidrogen vormt één van de industrieel meest gebruikte methodes voor het agglomereren van poeders [91LUK, 85MAS]. Deze techniek wordt teruggevonden in diverse sectoren, zoals voeding, geneesmiddelen, insecticiden, waspoeders, cement, pigmenten, ertsveredeling enz. Ook de producenten en gebruikers van thermisch gespoten producten beginnen meer en meer de voordelen van sproeidrogen voor het bekomen van hoogwaardige homogene deklagen en componenten in te zien [95BEC, 93SMib, 92DEN, 92LUG, 90KUB].

Bij het sproeidrogen wordt een suspensie van het poedermengsel en een bindmiddel verstoven in hete lucht. Het bindmiddel bestaat gewoonlijk uit water vermengd met een kleine hoeveelheid dispersiemiddel (bv. Darvan C) en/of een organische binder (bv. PolyVinylAlcohol (PVA)). Het bindmiddel zorgt voor het aan elkaar kleven van de poederdeeltjes in een verstoven druppeltje, waardoor na verdamping van het bindmiddel een agglomeraat van het poedermengsel wordt bekomen. Op voorwaarde dat wordt uitgegaan van een suspensie waarin beide materialen homogeen zijn verdeeld, worden agglomeraten bekomen die allen dezelfde samenstelling en dichtheid vertonen en waarbij de smeermiddeldeeltjes homogeen tussen de matrixdeeltjes zijn verdeeld. De agglomeratie treedt op omwille van het ontstaan van *fysische* bindingen tussen de individuele poederdeeltjes en wordt o.a. bepaald door de *aard* en het *aantal* van de *mogelijke interactieplaatsen*. Het *aantal* wordt veelal uitgedrukt in termen van de specifieke oppervlakte van de te agglomereren poeders. Een grotere specifieke oppervlakte (fijner poeder) verhoogt de kans op interactie van de onderscheiden poederdeeltjes en zal de agglomeratie bevorderen. De korrelgrootte van de basispoeders zal dus een sterk controlerende factor vormen. De *aard* van de interactieplaatsen wordt bepaald door de oppervlaktespecifieke eigenschappen van de poederdeeltjes. Zo zullen hygroscopische poeders een groter aantal waterstofbindingen kunnen induceren in vergelijking met hydrofobe soortgenoten en zullen de adhesiekrachten verschillen naargelang de samenstelling van het te binden deeltje.

De sproeidroogtesten werden uitgevoerd met een 'Niro-Atomiser' uitgerust met een verstuiver van het type 'two-fluid nozzle atomiser' (twee fluïda: de suspensie en perslucht) in een 'gemengde product-lucht stromingsconfiguratie' (terwijl aan de drooglucht een neergaande unidirectionele stroming wordt opgelegd, wordt de

suspensie met behulp van perslucht als een fontein in de kamer gespoten (figuur 5.1)) [85MAS, 74LEE]. Het gedroogde product wordt via 2 cyclonen in een zware en een lichte fractie gescheiden, waarbij de zware fractie het merendeel van de gevormde agglomeraten zal bevatten en als het verder bruikbare product van het sproeidrogen wordt beschouwd.

De aard van de spuitkop en de stromingsconfiguratie zijn slechts twee van de verschillende parameters die de eigenschappen van de bekomen agglomeraten zullen bepalen. Zo zullen de persluchtdruk, de samenstelling en temperatuur van de suspensie, de voedingsnelheid, de temperatuur van de drooglucht aan in- en uitgang, het luchtstroomdebiet en de grootte van de droogkamer zowel afzonderlijk als synergetisch een invloed hebben op de samenstelling, de grootte, de dichtheid en/of de morfologie van de bekomen agglomeraten [85MAS]. Een aantal van deze parameters kunnen omwille van technologische beperkingen of ervaring als constanten worden beschouwd. De andere parameters moeten worden geoptimaliseerd in functie van de beoogde toepassing.



Figuur 5.1: De gemengde product-lucht stroming in de kamer van een sproeidroger [85MAS].

5.2.1.2. Concentraties en korrelgroottes worden experimentele drijfveren

In tabel 5.3 wordt een overzicht gegeven van de parameters die werden gebruikt voor het sproeidrogen van de Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten.

De constante parameters werden bepaald op basis van de ervaring van de verantwoordelijke techniker (dispersiemiddel, mengen suspensie, pompdebiet, persluchtdebiet en -druk) en enkele verkennende testen met 20 vol.% CaF_2 en Cr_2O_3 poeder G. Deze initiële smeermiddelconcentratie werd bepaald op basis van de resultaten die door Liu werden bekomen via het plasmaspuiten van losse Cr_2O_3 - CaF_2 poedermengsels (§ 3.2.5.2, § 5.1). Onder de voormelde systeemvoorwaarden werd een minimale wrijving en slijtage bekomen bij $C_s^d = 14$ à 21 vol.% CaF_2 . Rekening houdend met een relatief CaF_2 verlies van 25% leidt dit tot $C_s^i = 18.67$ à 28 vol.% CaF_2 . Binnen dit interval werd dan 20 vol.% als startwaarde voor de testen gekozen. De gegevens van Liu worden enkel als vertrekbasis voor het onderzoek beschouwd. Het is echter geenszins zeker dat bv. het relatieve CaF_2 verlies van 25% ook bij gebruik van andere korrelgroottes zal gelden of dat een minimale wrijving en slijtage wordt bekomen bij $C_s^d = 14$ à 21 vol.%. Er moet dus een volledig nieuwe optimalisatieprocedure voor de hier bestudeerde poeders en tribologische systeemparameters worden opgestart (cf. § 3.2.5.2).

De keuze van de initiële Cr_2O_3 korrelgrootte werd ingegeven door de algemene richtlijn dat de voeding voor het plasmaspuiten optimaal een gemiddelde korrelgrootte tussen 20 en 60 μm vertoont [96HEI, 93BOU, 93VAR]. Rekening houdend met de commercieel beschikbare korrelgroottes, de vereiste dat het poeder ook in zuivere toestand moest kunnen worden verwerkt (§ 5.3.2) en het intuïtief inschatten van de

Constante parameters

poederfractie in suspensie: 40 gew.% (500 g. poeder, 750 ml. water)
 dispersiemiddel: 3.5 ml. Darvan C
 mengen suspensie: ± 1 u. in kogelmolen
 inlaattemperatuur drooglucht: 280 °C
 pompdebiet: 57 ml/min (indicator toestel op 50%)
 persluchtdebiet: 24 % (indicator toestel)
 druk perslucht: 6 bar

<i>nr. test</i>	1	2	3	4	5	6
C_s^i (vol. %)	20	40	30	30	20	40
Cr_2O_3 poeder	G	G	G	F	F	F
AF_O (%)	40	60	50	80	80	90
AF_F (%)	> 95	> 95	> 95	> 95	> 95	> 95

Tabel 5.3: Overzicht van de productieparameters en de geagglomereerde oxide- (AF_O) en fluoridefracties (AF_F) van de sproeidroogtesten (de betekenis van deze fracties wordt verder toegelicht in § 5.2.1.3) C_s^i : smeermiddelconcentratie van het initiële poedermengsel, G en F verwijzen naar de korrelgrootte van het Cr_2O_3 poeder (cf. tabel 5.2).

verhouding tussen de grootte van de basispoeders en de verwachte grootte van de agglomeraten, werd de voormelde korrelgrootte als compromis gehanteerd. Wat betreft de suspensie werd een relatieve toename van de zware fractie (eerste cycloon), dus een toenemende agglomeratie waargenomen bij een stijgende poederconcentratie. Bij een concentratie boven 40 gew.% kon de voedingspomp de suspensie niet meer verwerken omwille van een te hoge viscositeit. De inlaattemperatuur van de drooglucht had voornamelijk invloed op de morfologie van de agglomeraten. Er wordt gestreefd naar een zo hoog mogelijke fractie 'volle en sferische' agglomeraten. Holle agglomeraten of agglomeraten met een 'donut' vorm zijn ongewenst aangezien zij bij het plasmaspuiten sneller aanleiding geven tot de vorming van poriën [93DIE]. In deze zin werden de beste resultaten bekomen bij een temperatuur van 280°C.

Op basis van testen waarbij de agglomeraten werden blootgesteld aan ultrasone trillingen, bleek echter dat de initieel bekomen agglomeraten (tabel 5.3, nr. 1) over een beperkte mechanische stabiliteit beschikten. Bovendien werd slechts een beperkte agglomeratie-efficiëntie^(5.1) bekomen. Rekening houdend met de fysische oorsprong van de agglomeratie tijdens sproeidrogen (zie § 5.2.1.1) werden twee mogelijke oplossingen naar voor geschoven:

- ◇ Het verhogen van de CaF_2 concentratie, waarbij de hygroscopische natuur van CaF_2 (§ 3.1.5.2) laat vermoeden dat een toename van het CaF_2 gehalte in het poedermengsel zal leiden tot een verhoogde stabiliteit en efficiëntie of
- ◇ Het verlagen van de korrelgrootte van één of beide componenten, waardoor de totaal beschikbare specifieke oppervlakte stijgt en zodoende een verhoogde interactiegraad wordt bekomen.

^(5.1) De agglomeratie-efficiëntie wordt uitgedrukt in termen van 'geagglomereerde fracties'. Dit wordt verder toegelicht in § 5.2.1.3.

Beide denkpijsten werden experimenteel onderzocht door respectievelijk de smeermiddelconcentratie te verhogen naar 30 en 40 vol.% en door een Cr_2O_3 poeder met een korrelgrootte tussen 2 en 12 μm (poeder F) bij het onderzoek te betrekken (tabel 5.3).

5.2.1.3. Deeltjes op zoek naar een geagglomereerde positie

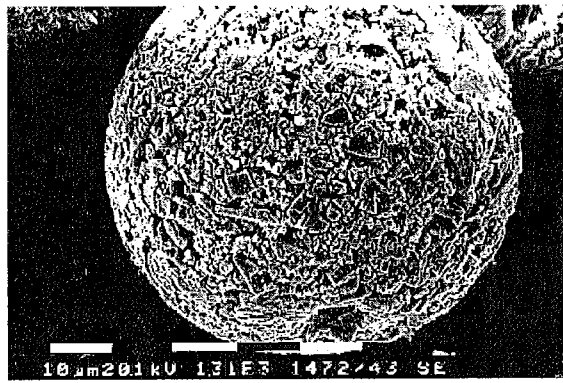
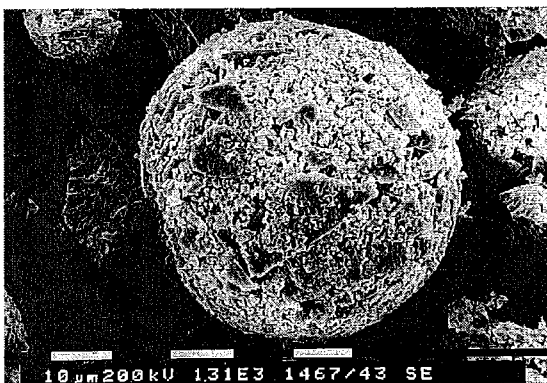
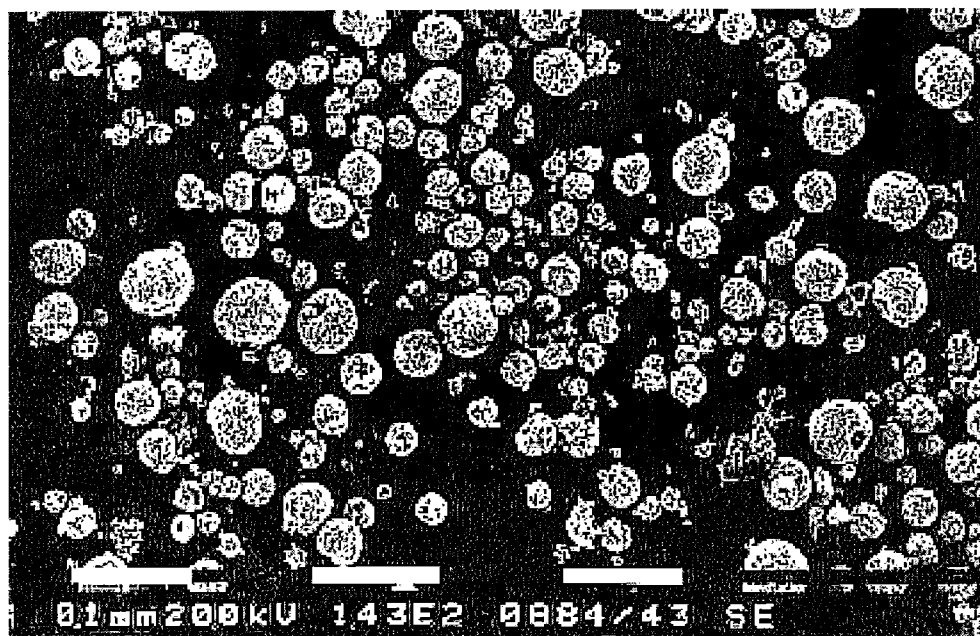
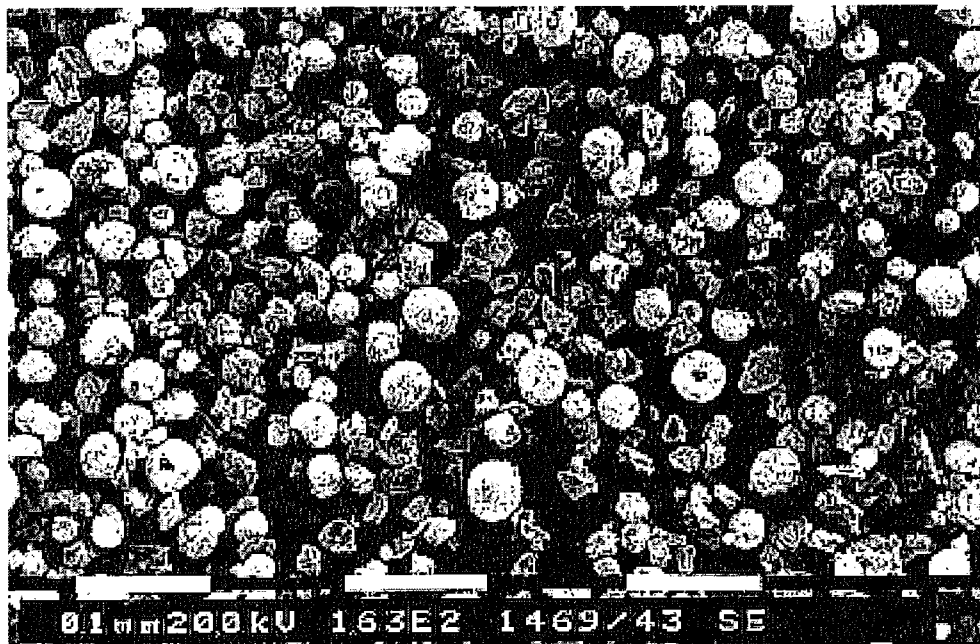
De agglomeraten werden bestudeerd op basis van beelden verkregen via raster-elektronenmicroscopie (REM) en optische lichtmicroscopie (LOM). Zowel de uitwendige morfologie als de inwendige structuur van de agglomeraten werden onderzocht. Op basis van verschillende REM beelden werd de zogenaamde 'geagglomereerde fractie' van de respectievelijke basiscomponenten bepaald (AF_O voor Cr_2O_3 en AF_F voor CaF_2). Deze fractie wordt gedefinieerd als *'de verhouding van het aantal poederdeeltjes van een bepaalde component dat in de agglomeraten vervat zit ten opzichte van het totale aantal deeltjes van dezelfde component die in de zware fractie worden teruggevonden'*. Deze geagglomereerde fracties kunnen als een maat voor de agglomeratie-efficiëntie binnen de zware fractie worden aanzien. Voor het inschatten van de totale efficiëntie zou eveneens de lichte fractie in rekening moeten worden gebracht. Vermits echter al een minimale lichte fractie werd bekomen door in te spelen op de poederconcentratie in de suspensie (cf. supra) wordt de lichte fractie verder buiten beschouwing gelaten en zal de agglomeratie-efficiëntie op de voormelde wijze worden ingeschat. Merk op dat de inschatting van de geagglomereerde fracties volledig visueel is verlopen. Alhoewel van ieder agglomeraatpoeder een dertigtal beelden met dezelfde vergroting werden geschat en uitgemiddeld, mag niet uit het oog worden verloren dat de fout op visuele waarnemingen gemakkelijk 10% kan bedragen. In deze zin kunnen de in tabel 5.3 aangegeven AF waarden dus enkel tendensmatig als correct worden beschouwd. Voor een correcte en nauwkeurige inschatting van de absolute AF waarden kan voor éénfasige materialen bv. een beroep worden gedaan op een techniek die gebruik maakt van de oorspronkelijke korrelgrootteverdeling, de bepaling van de specifieke oppervlakte via gasadsorptie en bepaling van de dichtheid via pycnometrie [96GER, 93ASM]. Een uitbreiding van deze methode voor meerfasige materialen werd echter nog niet gerapporteerd. Voor de agglomeraten met poeder G zou eventueel het CaF_2 kunnen worden geëlimineerd op basis van de korrelgrootte, maar voor de agglomeraten met poeder F is dit niet mogelijk. Theoretisch gezien moet het eveneens mogelijk zijn om op basis van de vorm het onderscheid tussen de agglomeraten en de niet geagglomereerde deeltjes af te bakenen en het aantal deeltjes van iedere soort binnen een agglomeraat in te schatten. Praktische problemen bleken een verdere implementatie van deze benadering in de weg te staan.

De via de AF's bepaalde agglomeratie-efficiëntie geeft enkel informatie over het globaal macroscopisch gedrag van de componenten. Er wordt hiermee geen informatie gegeven over de microstructurele eigenschappen van de agglomeraten, bv. wat betreft de verdeling van het CaF_2 of een eventuele korrelgroottesegregatie binnen een agglomeraat. Evenmin wordt hiermee informatie bekomen over de verdeling van het smeermiddel over de verschillende agglomeraten. De hoge AF_F wijst er enkel op dat quasi alle smeermiddeldeeltjes in de agglomeraten werden opgenomen. De smeermiddelverdeling over de verschillende agglomeraten kon echter wel kwalitatief worden ingeschat op basis van de bekomen overzichts- en detailbeelden (zie verder). De verdeling binnen de agglomeraten kan worden geanalyseerd en gekwantificeerd op

basis van metallografische secties doorheen de agglomeraten. In functie van dit doctoraat is een gedetailleerde microscopische analyse echter van weinig belang. De primaire doelstelling is het bekomen van stabiele composietdeeltjes waarbij een evenredige verdeling van de componenten over de verschillende agglomeraten heeft plaatsgevonden. Alhoewel de verdeling binnen één agglomeraat weliswaar lokaal een invloed kan hebben op de eigenschappen van de deklagen, wordt hier naar een globale optimalisatie gestreefd en worden in deze zin dergelijke microscopische effecten buiten beschouwing gelaten. De AF waarden en een visuele inspectie van de smeermiddelverdeling zullen aldus voldoende informatie leveren om de waarde van een bepaalde agglomeratietechniek en/of een parameterset in te schatten in functie van de te verwachten fenomenen tijdens het plasmaspuiten.

De agglomeraatpoeders werden eveneens geanalyseerd via Röntgendiffractie (XRD) en Röntgenfluorescentie (XRF). Deze resultaten worden hier niet in detail besproken. Zij leverden enkel het bewijs dat er tijdens het sproeidrogen geen nieuwe fasen aan het systeem worden toegevoegd (XRD) en dat de kwantitatieve elementaire samenstelling van het globale agglomeraatpoeder overeenstemt met deze van het oorspronkelijke poedermengsel (XRF). De combinatie van beide conclusies duidt aan dat de oorspronkelijke componenten (i.e. Cr_2O_3 en CaF_2 deeltjes) geen chemische veranderingen ondergaan tijdens het sproeidrogen en dat $C_s^i = C_s^a$. Gezien de zuiver fysische interacties die door het sproeidrogen worden geïnduceerd, vormt dit 'behoud van de componenten' een logisch en te verwachten resultaat. Merk op dat dit een belangrijke vereenvoudiging van de verbanden tussen de productieparameters en de eigenschappen van de resulterende deklagen oplevert. Via het sproeidroogproces kan zeker één variabele als constante worden aanzien ($C_s^a = C_s^i$).

Bij vergelijking van de verschillende AF waarden (tabel 5.3) valt in de eerste plaats de grote invloed van de korrelgrootte van het Cr_2O_3 poeder op. Agglomeraten die werden geproduceerd met poeder G (testen 1, 2 en 3) vertonen een lagere AF_0 dan deze die werden gecreëerd op basis van poeder F (testen 4, 5 en 6). Dit wordt geïllustreerd in figuur 5.2, waar een overzicht wordt gegeven van agglomeraten bekomen met $C_s^i = 30$ vol.% CaF_2 en poeder G (bovenaan) of poeder F (midden) (nrs. 3 en 4 in tabel 5.3). Daar waar in het eerste geval duidelijk een mengsel van sferische agglomeraten en hoekige niet geagglomereerde Cr_2O_3 deeltjes wordt waargenomen, wordt voor de agglomeraten gebaseerd op poeder F een quasi volledig geagglomereerd poeder bekomen. Het blijkt dat poeder G kan worden opgedeeld in twee fracties, waarbij de gemiddelde korrelgrootte van $23 \mu\text{m}$ ongeveer de scheiding uitmaakt (visuele inschatting op basis van verschillende REM beelden). Een fractie G_1 (tussen 5.6 en $23 \mu\text{m}$) lijkt volledig te zijn opgenomen in de agglomeraten, terwijl de niet geagglomereerde deeltjes allemaal bij fractie G_2 (tussen 23 en $45 \mu\text{m}$) kunnen worden ingedeeld. De veel kleinere CaF_2 deeltjes ($< 15 \mu\text{m}$) worden quasi volledig in de agglomeraten opgenomen ($AF_F > 95\%$), waarbij blijkt dat een toenemend CaF_2 gehalte een verhoogde AF_0 induceert. De grootte van de agglomeraten blijkt zich te situeren tussen 20 en $60 \mu\text{m}$ voor de agglomeraten bekomen met poeder G, terwijl voor deze bekomen met poeder F agglomeraatgroottes tussen 20 en $100 \mu\text{m}$ worden teruggevonden. De gemeenschappelijke ondergrens van $20 \mu\text{m}$ komt ongeveer overeen met de voormelde scheiding van poeder G ($\pm 23 \mu\text{m}$).



Figuur 5.2: REM beelden van gesproeidroogde $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ agglomeraten met een smeermiddelconcentratie $C_s^I = 30$ vol.% CaF_2 en respectievelijk grof (bovenaan en onderaan links) en fijn Cr_2O_3 poeder (midden en onderaan rechts). De Cr_2O_3 deeltjes vertonen een hoekige morfologie.

Deze waarnemingen kunnen worden verklaard op basis van de viscositeit van de suspensies. Voor eenzelfde suspensiemiddel wordt deze viscositeit hoofdzakelijk bepaald door de poederconcentratie (in vol.%), de korrelgrootteverdeling van de gesuspenderde poeders, de deeltjesmorfologie, de chemische samenstelling van het poeder en de eventuele aanwezigheid van elektrisch geladen deeltjes (bv. via elektrostatische oplading door wrijving) [88LIN]. Indien abstractie wordt gemaakt van de deeltjesmorfologie en de elektrische oplading van de deeltjes kan de '*schijnbare*' viscositeit of de '*consistentie*' μ_c als volgt worden uitgedrukt [88LIN]:

$$\mu_c = \mu_m \left[1 + \frac{D_{p50} \cdot A_{sv} \cdot \phi}{2(1 - \phi/\phi_c)} \right] \quad (5.1)$$

met μ_m de viscositeit van het suspensiemiddel, D_{p50} de mediaan van de korrelgrootteverdeling van de gedispergeerde deeltjes, A_{sv} de specifieke oppervlakte van het poeder per eenheid poedervolume, ϕ de volumefractie deeltjes in suspensie en ϕ_c de maximale volumefractie die voor het beoogde systeem kan worden behaald (ϕ_c is te aanzien als een systeemconstante).

Voor eenzelfde CaF_2 concentratie is ϕ constant (tabel 5.3: test 1 en 5, 3 en 4, 2 en 6). Een verlaging van de Cr_2O_3 korrelgrootte resulteert dan in een daling van D_{p50} , maar een kwadratische toename van A_{sv} (het totale poedervolume blijft constant). μ_s neemt dus toe. Bij dezelfde verstuivingsparameters resulteert een hogere viscositeit in grotere druppels en dus in grotere agglomeraten [85MAS], hetgeen de waarneming in verband met de agglomeraatgroottes in functie van de Cr_2O_3 deeltjesgrootte bevestigt. Een kleinere druppelgrootte betekent ook dat het moeilijker wordt om grotere deeltjes in de agglomeraten op te nemen, hetgeen de waargenomen scheiding van poeder G in twee fracties en de positie van de scheiding ten opzichte van de ondergrens van de agglomeraatgrootte kan verklaren. Alles wat kleiner is dan de kleinste druppels (fractie G₁, poeder F en CaF_2) wordt in de agglomeratie betrokken. Grotere deeltjes (fractie G₂) zijn reeds van de grootteorde van de druppels en zullen dus onafhankelijk blijven bestaan.

Voor testen met hetzelfde Cr_2O_3 poeder, maar een toenemend CaF_2 gehalte (tabel 5.3: testen 1 → 3 → 2 en 5 → 4 → 6), zal ϕ toenemen (de dichtheid van CaF_2 is lager dan die van Cr_2O_3). Het product $D_{p50} \cdot A_{sv}$ blijft nu echter constant vermits de daling van D_{p50} (toenemende fractie kleinere deeltjes) en de overeenkomstige kwadratische wijziging van de specifieke oppervlakte A_s worden gecompenseerd door de evenredige toename van het volume. De verandering van de viscositeit wordt dus gecontroleerd door de verhouding $\phi/(1-\phi/\phi_c)$. Vermits ϕ nooit groter kan worden dan ϕ_c resulteert dit automatisch in een positieve bijdrage aan de viscositeit. Een toename van het CaF_2 gehalte resulteert dus eveneens in grotere druppels en dus in grotere agglomeraten en de daaraan gekoppelde verhoging van AF (cf. supra). Onafhankelijk van deze viscositeitsberekeningen geldt dat bij een toenemend CaF_2 gehalte ook een groter aantal hygroscopische deeltjes in het systeem wordt gebracht. Zodoende wordt de mate van oppervlakte-activiteit en bijgevolg de mate van agglomeratie nog verder opgedreven. Zonder verregaande berekeningen is het echter onmogelijk om uit te maken welke van deze twee factoren, i.e. de verhoogde viscositeit of de verhoogde hygroscopische interactie, de overhand heeft in de verbeterde agglomeratie.

Op basis van de voorgaande analyse kan worden ingezien dat een verdere verhoging van de AF_O waarde voor Cr_2O_3 poeder G kan worden geïnduceerd door de CaF_2 concentratie verder op te drijven. In functie van de uiteindelijke doelstelling van het onderzoek, i.e. de productie van zelfsmurende slijtageresistente deklagen, moet dit echter worden afgeraden. Een verdere verhoging van het gehalte aan zacht CaF_2 zal leiden tot een beperkte mechanische stabiliteit en dus een hoge slijtage van de resulterende deklaag (§ 3.2.3). De AF_O fractie van poeder G kan eveneens worden verhoogd door, onafhankelijk van de CaF_2 concentratie in suspensie, de verstuivingsparameters zodanig aan te passen dat grotere druppels worden bekomen (bv. via een verhoogd voedingsdebiet of een verlaagde persluchtdruk [85MAS]). De tot nu toe verkregen deeltjesgrootte in de respectievelijke agglomeraatpoeders voldoet echter aan de voorwaarden met betrekking tot de optimale grootte voor het verwerken van poeders via plasmaspuiten (beide 20 à 60 μm) en een verdere vergroting lijkt in deze zin dan ook ongewenst. De voorgaande beschouwingen leidden dan ook tot het besluit om geen verdere pogingen ter verhoging van de agglomeratie-efficiëntie voor Cr_2O_3 poeder G te ondernemen.

Wat betreft de verdeling van het smeermiddel kan worden besloten dat het gelijkmatig over de gecreëerde agglomeraten wordt verdeeld, met dit begrip dat voor de testen op basis van Cr_2O_3 poeder G enkel agglomeratie met deeltjes van fractie G_1 wordt aangegaan (cf. supra). Een studie van het oppervlak van de individuele agglomeraten (detailfoto's figuur 5.2) laat vermoeden dat eveneens een homogene smeermiddelverdeling in de agglomeraten werd bekomen. LOM beelden van metallografische snedes doorheen de agglomeraten bevestigden deze waarneming. Voor de agglomeraten met Cr_2O_3 poeder G werd echter een zeer grove verdeling bekomen omwille van de grootte van de Cr_2O_3 deeltjes in vergelijking met de grootte van de bekomen agglomeraten.

De grootte van het Cr_2O_3 poeder beïnvloedt eveneens de ruwheid van de agglomeraatoppervlakken (detailfoto's figuur 5.2). Met poeder F worden in verhouding veel vlakker oppervlakken en een meer sferische vorm van de agglomeraten bekomen. Deze oppervlaktegesteldheid kan belangrijke gevolgen hebben bij het verder verwerken van de geagglomereerde poeders. Zoals verder experimenteel wordt bevestigd, is de vloeibaarheid van poeders sterk afhankelijk van de vorm (sferische poeders vloeien beter dan onregelmatig gevormde poeders.) en de oppervlaktekarakteristieken van de individuele poederdeeltjes (een hygroscopisch karakter is veelal nadelig.). De vorm en de ruwheid van een deeltje hebben eveneens een belangrijke invloed op de trajecten die het deeltje doorheen een plasma zal volgen en dus op de doorsmelting en de snelheid van het deeltje bij impact op een substraat (§ 2.2). De studie en de modellering van deze effecten staat echter nog in de kinderschoenen. Omwille van dit gebrek aan informatie wordt dit effect niet verder in beschouwing genomen. Het kan echter interessant zijn om, van zodra de nodige informatie ter beschikking staat, de resultaten van het hier gevoerde onderzoek te verfijnen in functie van de voormelde agglomeraateigenschappen.

5.2.1.4. De mechanische instabiliteit als spelbreker

Als algemene conclusie van de voorgaande analyses kan worden gesteld dat de beoogde verhoging van de agglomeratie-efficiëntie (zie einde § 5.2.1.2) kon worden gerealiseerd door het verhogen van de CaF_2 concentratie en/of het verlagen van de korrelgrootte van het Cr_2O_3 poeder. Het tweede beoogde effect, nl. een verhoging van de mechanische stabiliteit, werd echter niet bekomen. Ultrasonische trillingen hadden een desastreus effect op de agglomeraten, onafhankelijk van de samenstelling. Omwille van de mechanische krachten die bij verdere behandeling op de agglomeraten zullen aangrijpen (transport naar de plasma-installatie, transport doorheen de voedingsleidingen van het plasma enz.) en de spanningen die tijdens de blootstelling aan het plasma via thermische weg worden geïnduceerd, wordt gevreesd dat de stabiliteit van de gespreeidroogde agglomeraten niet voldoende zal zijn om hun integriteit tijdens de verwerking tot Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen te garanderen. Zoals in § 5.3.3 zal worden aangetoond, is deze vrees gegrond en dient op zoek te worden gegaan naar een methode om de mechanische stabiliteit van de Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten te verhogen (§ 5.2.2). Hiertoe kan een nabehandeling worden uitgevoerd, of moet een andere agglomeratiemethode worden aangewend die automatisch een verhoogde stabiliteit met zich meebrengt.

5.2.2. Op zoek naar een mechanisch stabiel agglomeraat

De mechanische stabiliteit van gespreeidroogde agglomeraten kan o.a. worden verbeterd via plasma- of laserdensificatie, hetgeen een verdichting en insmelten van de deeltjes binnen een agglomeraat induceert [92DEN, 91LUGa]. Voor de Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten werd echter een mechanisch ontbinden van de agglomeraten *tijdens hun transport naar het plasma* waargenomen (§ 5.3.3)^(5.2). In deze zin blijkt plasma-densificatie niet de geschikte stabilisatiemethode te zijn. Vermits laserdensificatie een gelijkaardig transport vereist, zal ook dit geen oplossing bieden.

Een andere nabehandeling kan erin bestaan om de gespreeidroogde agglomeraten te sinteren, waarbij de parameters zodanig worden gecontroleerd dat enkel de deeltjes binnen een agglomeraat aan elkaar worden gesinterd, maar dat anderzijds het sinteren van de agglomeraten onderling zoveel mogelijk wordt vermeden. Vermits de parameters moeten worden gekozen in functie van de te sinteren materialen, die zowel binnen een agglomeraat als tussen de agglomeraten onderling dezelfde zijn, is het echter onvermijdbaar dat de agglomeraten aan hun contactpunten gedeeltelijk aan elkaar zullen sinteren. Hierdoor zou een methode moeten worden gevonden die toelaat om achteraf de verbindingen tussen de agglomeraten te verbreken. Aangezien deze van dezelfde sterkte zullen zijn als de verbindingen binnen een agglomeraat, bestaat er echter een groot risico dat evenzeer de verbindingen binnen een oorspronkelijk gespreeidroogd agglomeraat worden verbroken. Het sinteren van de gespreeidroogde agglomeraten lijkt dus evenmin de geschikte weg om een verbetering van de stabiliteit te verwezenlijken.

^(5.2) Deze discussie heeft volledig betrekking op de stabilisatie van gespreeidroogde Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten die op basis van de in tabellen 5.2 en 5.3 vermelde parameters werden bekomen. Mechanische instabiliteit binnen dit ene systeem betekent echter niet dat automatisch alle gespreeidroogde materialen ongeschikt zouden zijn om via het plasmaspuiten te worden verwerkt. De aard en de grootte van de fysische interactiekrachten zijn immers sterk afhankelijk van de materiaalsamenstelling. (cf. eerste alinea § 5.2.1.1).

De voormelde nabehandelingen van de gesproeidroogde agglomeraten, met als doel een verhoging van hun mechanische stabiliteit, blijken voor het $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ systeem weinig succesvol te zullen zijn. De laatste methode, i.e. het sinteren, vormde echter de basis voor de ontwikkeling van een alternatieve agglomeratiemethode: het *sinteren-en-breken*.

5.2.3. De sinter-en-breek methode: chemische processen naar de voorgrond

Het sinteren van een ‘los poedermengsel’ resulteert in een poreus blokje composietmateriaal. Dit blokje kan bv. via een maalproces worden verbrokken. De individuele brokken zullen alle componenten van het oorspronkelijk poedermengsel bevatten. Deze brokken zijn dus agglomeraten van de basiscomponenten. *Door zowel de sinter- als de maalparameters zorgvuldig te controleren kan een agglomeraat-poeder worden bekomen met een veel hogere mechanische stabiliteit van de individuele agglomeraten (chemische versus fysische bindingen) en een gecontroleerde deeltjesgrootte (hetgeen van belang is voor het plasmaspuiten).*

Het idee dat moet worden uitgegaan van een ‘los’ poedermengsel en niet, zoals bij het klassieke sinteren, van een koud gecompacteerd poedermassa (*green body*), werd ingegeven vanuit de bezorgdheid dat enkel gesinterde contactpunten mogen worden verbroken, zonder hierbij de integriteit van de individuele poederdeeltjes aan te tasten. Het losse karakter van het oorspronkelijk poedermengsel laat hierbij toe om de gesinterde contactoppervlakte te beperken, waardoor het conglomeraat met een minimale energie en dus met een lagere kans op ongewenste schade kan worden gebroken. Bovendien kunnen in een los poedermengsel de optredende sinterreacties beter in de hand worden houden. Bij een toenemende contactoppervlakte (o.a. bij een grotere compactie) stijgt immers de thermische geleidbaarheid in het poederbed, wat een versnelling van de sinterreacties tot gevolg heeft [97FED]. De door het sinteren geïnduceerde chemische reacties veroorzaken een materiaalverlies van één of meerdere van de basiscomponenten, hetgeen bij een verbeterd sinterproces vanzelfsprekend zal toenemen (cf. sub). De kunst zal er dus in bestaan om de sinterparameters zodanig te controleren dat een stabiele connectie ter hoogte van de contactpunten tussen de oorspronkelijke poederdeeltjes wordt bekomen, zonder hierbij de basismaterialen overmatig aan te tasten.

5.2.3.1. De sinterparameters

Op basis van de hierboven voorgestelde “*sinter-en-breek*” methode wordt nu getracht om mechanisch stabiele $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ agglomeraten te bekomen met een gecontroleerde smeermiddelconcentratie. Hiervoor wordt uitgegaan van Cr_2O_3 poeder G. Poeder F wordt niet meer in beschouwing genomen. Tijdens het bepalen van de optimale parameters voor het plasmaspuiten van de zuivere Cr_2O_3 poeders bleek nl. een excessieve verdamping van het fijne Cr_2O_3 poeder op te treden (§ 5.3.2). Agglomeraten die dit fijne Cr_2O_3 poeder bevatten, kunnen hierdoor niet verder in aanmerking komen voor de productie van zelfsmurende deklagen via het plasmaspuiten. De kleine korrelgrootte van het CaF_2 poeder (kleiner dan $15\text{ }\mu\text{m}$, met een gemiddelde van $3.2\text{ }\mu\text{m}$) bleek geen noemenswaardige problemen op te leveren, zodat voor de sinter-en-breek testen het oorspronkelijk CaF_2 poeder werd behouden.

De bij het sproeidrogen gehanteerde initiële smeermiddelconcentraties (20, 30 en 40 vol.% CaF₂) worden overgenomen voor de sinter-en-breek testen om het verloop van het sinteren in functie van de verschillende procesparameters op een meer consistente wijze in kaart te brengen. Alvorens te sinteren worden de poedermengsels gedurende 24 uren onderworpen aan een intensieve menging. Dit laat toe om bij het sinteren te vertrekken van homogene poedermengsels. Van ieder mengsel wordt een constante hoeveelheid in afzonderlijke alumina kroezen gegoten en manueel afgestreken aan de kroesrand. Het losse poedervolume stemt zodoende overeen met het volume van de kroezen, i.e. 50 cm³. Voor iedere sintertest wordt van ieder mengsel (i.e. met 20, 30, respectievelijk 40 vol.% CaF₂) een kroes in de oven gebracht. De gehanteerde sinterparameters worden samengevat in tabel 5.4. De invloed van de opwarm- en afkoelsnelheid (dT/dt), de sintertemperatuur (T_s) en de atmosfeer worden bestudeerd. De sintertesten onder lucht worden uitgevoerd in een kameroven die via een kleine opening in rechtstreeks contact staat met de normale atmosfeer. Voor de testen onder stikstof wordt een beroep gedaan op een horizontale buisoven (Φ 80 mm) met een unidirectionele stikstofstroom van 0.5 l/min. Om hierbij zeker te zijn van een verwaarloosbare zuurstofconcentratie wordt het sinterproces pas na 1 uur opgestart. Het temperatuurverloop bestaat steeds uit een opwarming met quasi lineaire snelheid dT/dt, een constant temperatuurniveau T_s gedurende 2 uren en een afkoeling waarvan de snelheid is gekoppeld aan de opwarmsnelheid. De hoge dT/dt waarden (320 °C/min bij opwarmen, 165°C/min bij afkoelen) worden bekomen door de monsters in de oven te plaatsen nadat deze volledig is opgewarmd en door afkoeling aan de normale atmosfeer. Voor de lage dT/dt waarden (13°C/min bij opwarmen en 5°C/min bij afkoelen) volgen de monsters het temperatuurverloop van de oven. Omwille van technische moeilijkheden kunnen de testen onder stikstof enkel worden uitgevoerd met de lage dT/dt waarden. De invloed van de tijd dat de oven op een constant temperatuurniveau T_s wordt gehouden, wordt niet verder bestudeerd. Er wordt aangenomen dat deze de klassieke wetten van het sinteren en de kinetica van chemische reacties zal volgen [81MOO, 77UPA].

Na het sinteren worden de verkregen conglomeraten gedurende 5 min vernalen in een horizontale kogelmolen met een rotatiesnelheid van 100 t/min. Zowel de maaltot (doormeter 100 mm) als de sferische kogels (doormeter 25 mm) zijn vervaardigd uit corundum. Zoals uit enkele voorafgaande experimenten bleek, zijn deze parameters voldoende om met een minimale contaminatie het conglomeraat te herleiden tot Cr₂O₃-CaF₂ agglomeraten met de voor het plasmaspuiten gewenste grootte (20 tot 60 µm), zonder hierbij de oorspronkelijke poederdeeltjes te beschadigen.

test nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T _s (°C) *	1180	1000	800	900	1000	1100	1000	1100	1100
dT/dt (°C/min) ⁺	320	320	320	320	13	13	13	13	320
atmosfeer	lucht	lucht	lucht	lucht	N ₂	N ₂	lucht	lucht	lucht

Tabel 5.4: De parameters voor het sinteren van Cr₂O₃-CaF₂ poedermengsels.

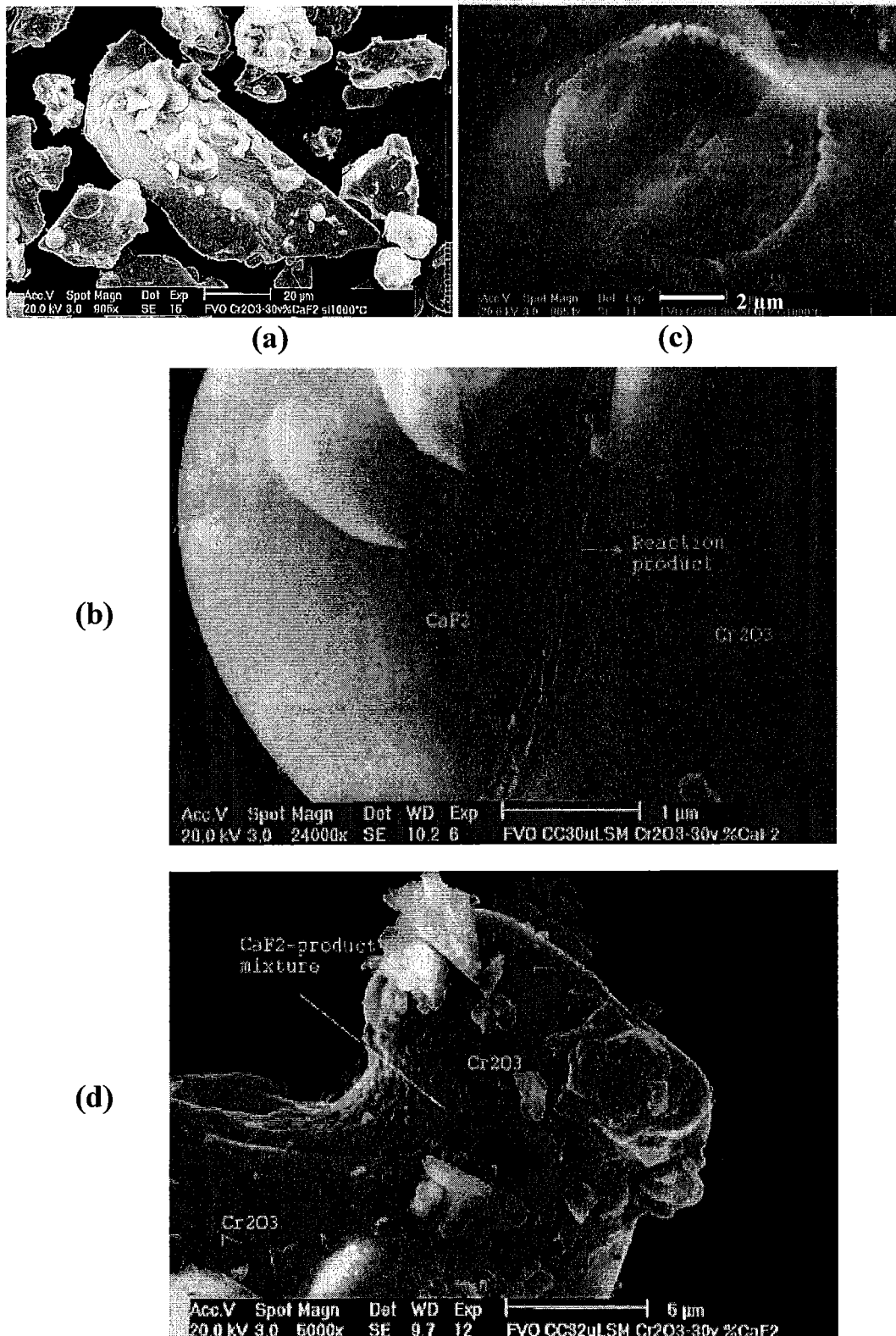
(De poedermengsels bevatten respectievelijk 20, 30 en 40 vol.% CaF₂. * De sintertemperatuur T_s werd, na opwarming, constant gehouden gedurende 2 uren. ⁺ De temperatuursgradiënten worden weergegeven via de waarde van de opwarmsnelheid. De waarden 320 en 13°C/min komen respectievelijk overeen met afkoelsnelheden van 165 en 5°C/min.

5.2.3.2. Cr_2O_3 en CaF_2 in een driehoeksverhouding

De volgens de voorgaande procedure bekomen agglomeraten werden aan verschillende analyses onderworpen om de aard en de mate van de sinterreactie in kaart te brengen. Allereerst werden de agglomeraten en de verwachte reactiegebieden aan een nauwkeurige *REM analyse* onderworpen. De volgende verschijnselen konden hierbij worden waargenomen:

- * De agglomeraten gesinterd onder lucht en met $T_s \geq 900^\circ\text{C}$ vertonen een reactiezone aan de Cr_2O_3 - CaF_2 grensvlakken. Het sinteren van Cr_2O_3 aan Cr_2O_3 en CaF_2 aan CaF_2 wordt niet geobserveerd. Dit wordt geïllustreerd in figuur 5.3.a (overzicht van enkele agglomeraten) en b (detail van een reactiezone). Voor de testen onder lucht met $T_s = 800^\circ\text{C}$ en de testen onder stikstof werden geen reactieproducten teruggevonden.
- * Wanneer de vermelde reactiegebieden in meer detail worden bestudeerd (fig. 5.3.b) wordt een sterke affiniteit tussen Cr_2O_3 en het reactieproduct waargenomen, terwijl dit voor CaF_2 en het product veel minder het geval blijkt te zijn. Dit wordt bevestigd door de ringen die op verschillende Cr_2O_3 deeltjes worden teruggevonden (fig. 5.3.a en c), terwijl analoge fenomenen niet worden waargenomen op de CaF_2 deeltjes. EDS analyse bevestigt dat deze ringen dezelfde element-samenstelling hebben als het reactieproduct. Omwille van de mechanische krachten die tijdens het malen op de agglomeraten worden uitgeoefend, wordt een deel van de Cr_2O_3 - CaF_2 verbindingen verbroken. Vermits het reactieproduct hierbij systematisch aan het Cr_2O_3 gehecht blijft, wordt de vermelde observatie in verband met de Cr_2O_3 -product affiniteit ten opzichte van de CaF_2 -product affiniteit bevestigd.
- * De REM analyses tonen eveneens aan dat de hoeveelheid reactieproduct toeneemt bij een verhoogd temperatuurniveau T_s . Analoog kan worden gesteld dat de hoeveelheid reactieproduct hoger is indien de hoge opwarm- en afkoelsnelheden worden gehanteerd. Voor beide gevallen vertoont het CaF_2 gehalte een omgekeerde tendens. Dit wordt geïllustreerd in figuren 5.3.b en d. In het eerste geval werd de test uitgevoerd met $T_s = 1000^\circ\text{C}$ (tabel 5.4, test 2) en voor agglomeraat d was $T_s = 1180^\circ\text{C}$ (tabel 5.4, test 1; de andere parameters waren identiek). Er kan duidelijk worden waargenomen dat bij 1000°C de reactie enkel is opgetreden aan de Cr_2O_3 - CaF_2 contactlijn, terwijl bij 1200°C het reactiefront reeds tot in het volledige CaF_2 gebied is doorgedrongen. Dit laatste uit zich in de gemengde CaF_2 -product structuur die zich tussen de twee Cr_2O_3 deeltjes situeert.

De optredende sinterreacties en de daaraan gekoppelde reactiegraden en reagentia-reactieproduct affiniteiten dienen verder te worden geanalyseerd teneinde hun invloed ten aanzien van de productie en de eigenschappen van Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen te kunnen inschatten. Zo dient te worden nagegaan welke invloed de reactie heeft op de Cr_2O_3 en/of CaF_2 verliezen en in welke mate de mechanische stabiliteit van de agglomeraten verzekerd is. Hiertoe moet in eerste instantie de aard en de oorsprong van het reactieproduct worden achterhaald. EDS, XRD en differentiële thermische analyses (DTA) tonen hier de weg.



Figuur 5.3: REM beelden van gesinterde Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten:

- (a) overzicht van de agglomeraten met $T_s = 1000^\circ\text{C}$ en $dT/dt = 320_165^\circ\text{C/min}$,
- (b) detail van een reactiezone (T_s en dT/dt analoog aan (a)),
- (c) reactieproduct gehecht aan een Cr_2O_3 deeltje (T_s en dT/dt analoog aan (a)),
- (d) detail van een reactiezone in een agglomeraat gesinterd met $T_s = 1180^\circ\text{C}$ en $dT/dt = 320_165^\circ\text{C/min}$; de gemengde CaF_2 -product structuur illustreert het toegenomen reactievolume voor een hogere T_s .

EDS analyse toont aan dat het product Cr, Ca, O en een kleine hoeveelheid Si bevat. *XRD analyse* van de gesinterde agglomeraten levert een diffractiepatroon op waarvan alle pieken kunnen worden gerelateerd aan één van de twee basisfasen (i.e. Cr_2O_3 en CaF_2) of aan calcium chromaat CaCrO_4 [91MCC]. De meest intense diffractiepieken van dit chromaat overlappen met de meest intense pieken van Cr_2O_3 , hetgeen eveneens een indicatie is van de hiervoor aangehaalde affiniteit tussen het reactieproduct en het Cr_2O_3 . Diffractiepieken van Si bevattende verbindingen werden niet teruggevonden.

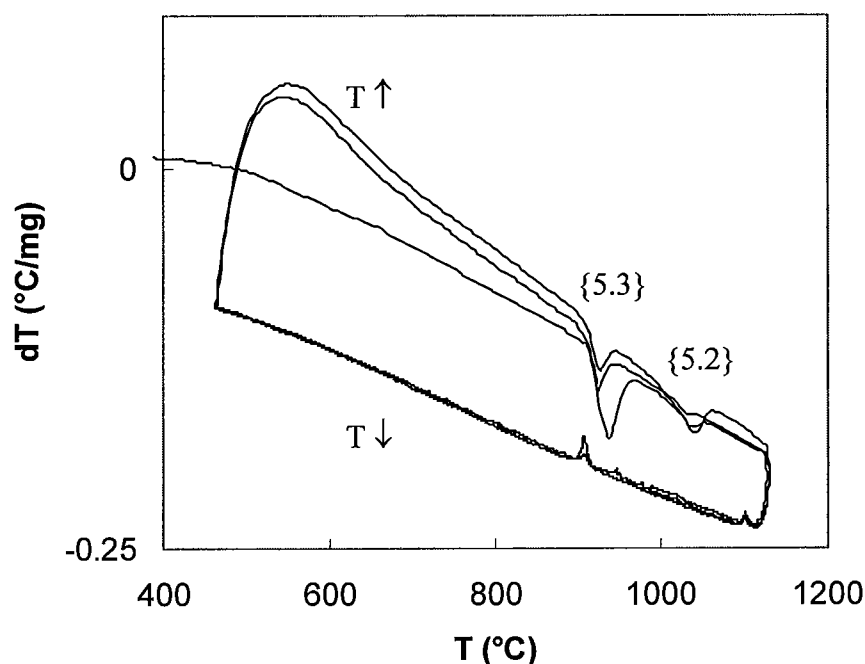
De reden voor de discrepantie tussen de EDS en de XRD analyse aangaande het Si is vermoedelijk te wijten aan de detectielimiet van het gebruikte XRD toestel. Het Si is vermoedelijk afkomstig van SiO_2 dat als onzuiverheid in het Cr_2O_3 poeder aanwezig is (cf. tabel 5.2, maximaal 0.25 gew.%). Omwille van deze lage fractie zal het XRD signaal van het SiO_2 worden opgeslorpt in de achtergrondruis. Vermits de schijnbare concentratie van Si en/of SiO_2 in de reactiezones geen significante invloed op het Cr_2O_3 - CaF_2 sintermechanisme bleek te vertonen, werd de oorzaak van deze concentratie niet verder geanalyseerd.

Om een duidelijker beeld te krijgen van de optredende reacties, werden sintertesten 1, 2, 3, 4, 5, 7 en 9 (tabel 5.4) gesimuleerd via *DTA metingen*. Omwille van technische beperkingen was het echter niet mogelijk om de hoge opwarmsnelheid van $320^\circ\text{C}/\text{min}$ (cf. tabel 5.4) te realiseren. Bij de simulatie werd een opwarmsnelheid van $50^\circ\text{C}/\text{min}$. gehanteerd en, om het verschil met de lage opwarmsnelheid voldoende tot uiting te brengen, werd voor de simulatie van de lage opwarmsnelheid een DTA snelheid van $5^\circ\text{C}/\text{min}$. gebruikt. Technische beperkingen vormden eveneens de reden voor het hanteren van een uniforme afkoelsnelheid van $5^\circ\text{C}/\text{min}$, zodat de DTA metingen geen bijkomende informatie opleverden met betrekking tot de invloed van de afkoelsnelheid. Een typisch resultaat van de DTA metingen onder lucht wordt weergegeven in figuur 5.4 ^(5.3) (opwarming aan $50^\circ\text{C}/\text{min}$, simulatie sintertest 9). Er treden twee endotherme reacties op, waarvan de reactietemperaturen respectievelijk 910 en 1025°C bedragen. Voor de reactie bij 910°C blijkt de reactiegraad af te nemen bij een toenemend aantal cycli (verminderde piekhoogte). Dit is vermoedelijk te wijten aan het geleidelijk en definitief verdwijnen van het CaF_2 , waardoor het verschil in chemische potentiaal (drijvende kracht) en dus de reactiegraad geleidelijk aan afneemt. Voor de reactie bij 1025°C werd een dergelijke evolutie van de reactiegraad niet waargenomen. DTA metingen die werden uitgevoerd met een opwarmsnelheid van $5^\circ\text{C}/\text{min}$ vertonen een analoog verloop, maar met een sterk verminderde reactiegraad voor beide reacties.

Voor de test onder stikstof (simulatie sintertest 5) werd geen reactie waargenomen.

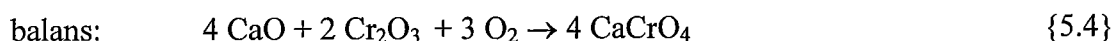
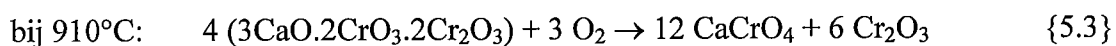
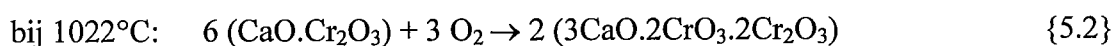
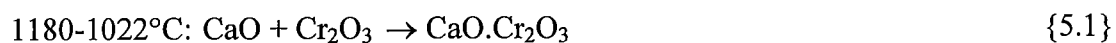
Deze DTA waarnemingen stemmen overeen met de REM waarnemingen (geen reactie bij $T_s = 800^\circ\text{C}$, geen reactie onder stikstof en een toegenomen reactiegraad bij hogere opwarmsnelheden).

^(5.3) Voor alle DTA testen onder eenzelfde atmosfeer werden gelijkaardige resultaten bekomen, met dien verstande dat de variatie op de geobserveerde reactietemperaturen ongeveer 30°C bedroeg en dat bij de lagere opwarmsnelheden een duidelijk lagere reactiegraad (kleinere dT pieken) werd bekomen.

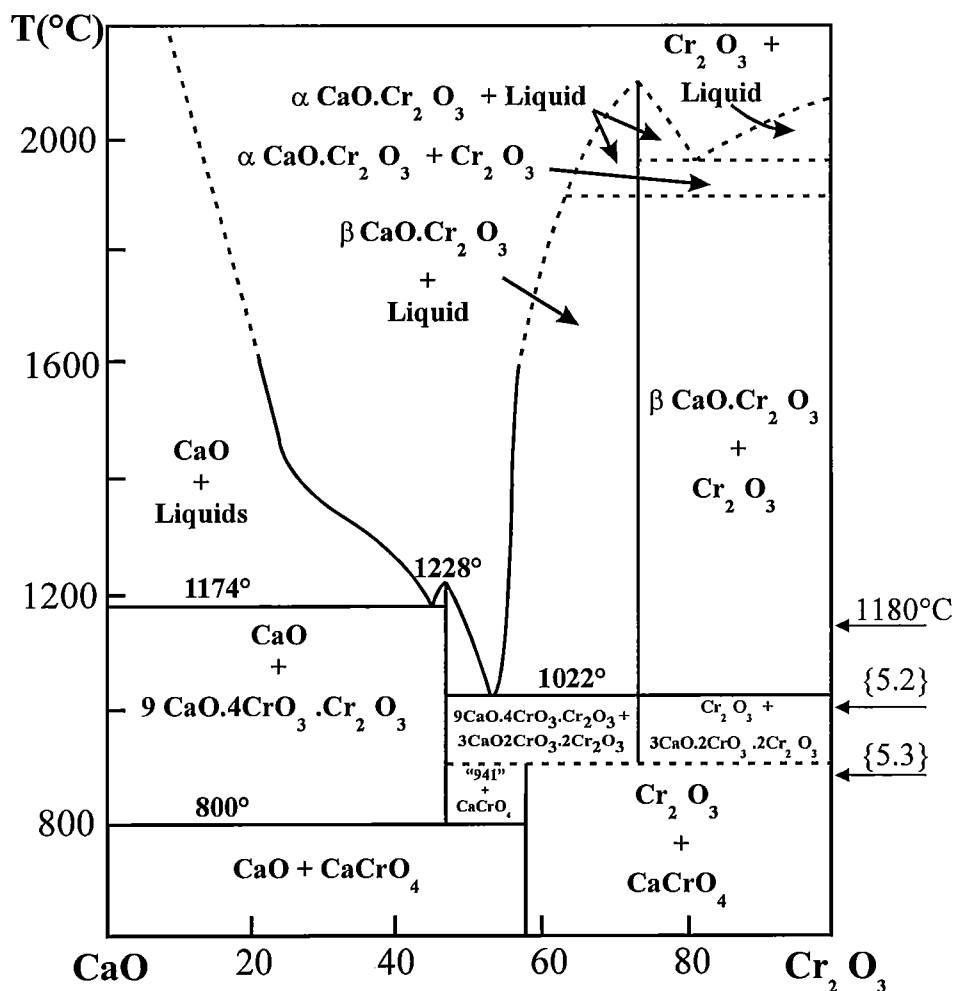


Figuur 5.4: Cyclische DTA meting van een Cr_2O_3 - 30 vol.% CaF_2 poedermengsel ($dT/dt = 50^\circ\text{C}/\text{min}$ voor $T\uparrow$ en $5^\circ\text{C}/\text{min}$ voor $T\downarrow$, onder lucht). {5.2} en {5.3} duiden de reactietemperaturen aan die overeenstemmen met de respectievelijke reacties op het $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ fasendiagram (figuur 5.5).

De kennis over de aard van het reactieproduct en de reactietemperaturen laat nu toe om de oorsprong van het reactieproduct en het eigenlijk reactiemechanisme te analyseren. Het reactieproduct en de reactietemperaturen kunnen worden gesuperponeerd op verschillende fasendiagrammen van Ca, Cr, O en/of F bevattende systemen om zodoende een overeenstemmend reactieverloop op het spoor te komen. Het $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ fasendiagram blijkt hierbij aan alle criteria te voldoen (figuur 5.5). Indien wordt afgekoeld vanaf 1180°C (hoogst gebruikte sintertemperatuur) zullen bij lage CaO concentraties de volgende reacties worden doorlopen:



Om dit reactieverloop te garanderen moeten permanent O_2 moleculen beschikbaar zijn. De samenstellers van het $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ fasendiagram veronderstelden dat er hiertoe een permanente atmosferische zuurstofdruk zou heersen in het systeem [58LEV]. Dit benadrukt opnieuw dat de aanwezigheid van O_2 moleculen vereist is om een sinterreactie tussen Cr_2O_3 en CaF_2 mogelijk te maken (cf. REM en DTA waarnemingen). Voor de testen uitgevoerd in de kameroven (cf. supra) wordt verondersteld dat in de *uitgangssituatie* de losse poedermengsels voldoende poreus



Figuur 5.5: $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ fasendiagram [58LEV] (het fasendiagram werd samengesteld in de veronderstelling van een atmosferische zuurstofdruk.) Bij lage CaO concentraties combineert CaO met Cr_2O_3 en O_2 ter vorming van CaCrO_4 . Reacties {5.2} en {5.3} stemmen overeen met de reactietemperaturen die werden bepaald op basis van DTA metingen (fig. 5.4).

zijn om het in de kamer aanwezige O_2 tot aan alle deeltjes te laten doordringen en om eventuele gasvormige reactieproducten naar de omgeving te laten ontsnappen. Er wordt met andere woorden uitgegaan van een volledig *open atmosfeer*. Zoals uit de onderstaande discussie zal blijken, kan echter worden aangenomen dat *in de loop van het sinterproces* wordt overgaan naar een *gesloten atmosfeer*.

Vermits in het voorgaande werd aangetoond dat het CaCrO_4 ontstaat vanuit een $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ interactie, dient op zoek te worden gegaan naar de oorsprong van het CaO . In een open zuurstof houdende omgeving is het het meest waarschijnlijk dat dit CaO ontstaan is vanuit CaF_2 via de onderstaande reactie (cf. § 3.1.5.2):



Uit de analyse van de stabiliteit van de verschillende chroomoxides blijkt dat Cr_2O_3 de enige stabiele vorm is [90MAS]; een oxidatie of reductie is enkel mogelijk onder

zeer extreme reactievoorwaarden, bv. bij het plasmaspuiten (cf. § 5.1.1). Voor de normale reactievoorwaarden die tijdens de SEB methode worden gehanteerd, is de waarschijnlijkheid van een dergelijke reactie echter quasi nihil, zodat een vrijzetten van O₂ via de reductie van Cr₂O₃ weinig waarschijnlijk is. Reactie {5.5} wordt dus aanzien als de enige mogelijke oorsprong van het CaO.

Het evenwicht van reactie {5.5} wordt gecontroleerd door de partieldrukken van zuurstof (P_{O2}) en fluor (P_{F2}), hetgeen wordt uitgedrukt met behulp van de evenwichtsconstante K:

$$K = \frac{a(\text{CaO}) \cdot a(\text{F}_2)}{a(\text{CaF}_2) \cdot a(\text{O}_2)^{1/2}} = \frac{a(\text{F}_2)}{a(\text{O}_2)^{1/2}} = \frac{P_{\text{F}_2}}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (5.2)$$

waar “a()” de activiteiten van de respectievelijke componenten aangeeft.

Onder normale open atmosferische omstandigheden benadert K oneindig (lucht bevat een verwaarloosbare hoeveelheid fluor [72HOW] en P_{O2} = 21 kPa), hetgeen aanduidt dat reactie {5.5} volledig naar rechts kan opgaan. Al het CaF₂ zou dan worden omgezet in CaO. De EDS en XRD analyses toonden echter aan dat er mechanismen actief zijn die een totale consumptie van het CaF₂ belemmeren. Een tijd- en temperatuursafhankelijke toename van P_{F2} in de oven lijkt hierbij de meest voor de hand liggende verklaring. Omwille van de beperkte contactzone van de ovenatmosfeer met de atmosfeer buiten de oven, de hogere dichtheid van F₂ in vergelijking tot O₂ (respectievelijk 1.696 en 1.429 kg/m³ onder normale atmosferische omstandigheden), de capillaire krachten die in het poreuze conglomeraat de verschillende gasstromen hinderen en de door het sinteren geïnduceerde geleidelijke verdichting van het conglomeraat, zal P_{F2} aan de oppervlakte van en in de conglomeraten verhogen. De oorspronkelijke open veronderstelde atmosfeer evolueert met andere woorden naar een gesloten omgeving waar P_{O2} en P_{F2} zich in evenwicht bevinden. Hierdoor zal zich in reactie {5.5} en de daarop volgende CaCrO₄ vorming een evenwicht instellen dat het volledig verdwijnen van CaF₂ belet. Echter, zodra het poreuze conglomeraat de oven verlaat zal de gestegen P_{F2} onmiddellijk worden teniet gedaan door de convectie en alle CaF₂ dat nog in contact staat met de atmosfeer zal onmiddellijk oxideren. Het breken zal dit effect bevorderen. Op de vrije oppervlakken van de conglomeraten en de agglomeraten wordt echter nog steeds CaF₂ teruggevonden. Bovendien blijken losse CaF₂ poeders niet zonder meer te oxideren. Er moeten dus ook andere oxidatie belemmerende mechanismen bij het reactie-evenwicht betrokken zijn; ook kinetische factoren spelen een rol.

De kinetika van chemische reacties wordt beïnvloed door de voormelde transitie van een open naar een gesloten atmosfeer en de daaraan gekoppelde daling van het verschil tussen de partieldrukken (daling van de reactie drijvende kracht en dus van de reactiesnelheid). De snelheid waarmee één of meerdere van de reagentia het reagerende grensvlak kunnen bereiken, vormt een andere kinetische factor. In het bestudeerde systeem dienen twee dergelijke grensvlakken te worden beschouwd, nl. het CaF₂-CaO en het CaO-CaCrO₄ grensvlak. In beide gevallen zal de leveringssnelheid van O₂ bepalen met welke snelheid de overeenstemmende reactie (respectievelijk CaO en CaCrO₄ vorming) kan opgaan. De O₂ diffusie wordt hierbij gecontroleerd door verschillende parameters, zoals de temperatuur, de tijd, de

permeabiliteit van de te doorkruisen materialen en de oppervlakte van de reagerende grensvlakken. Afhankelijk van deze parameters zal de vorming van CaO of CaCrO₄ het totale reactieverloop domineren. Vermits er na het sinteren geen CaO in de agglomeraten werd teruggevonden, kan met vrij grote zekerheid worden gesteld dat de vorming van CaCrO₄ zonder enige belemmering kan optreden. Op voorwaarde dat het verschil tussen P_{O2} en P_{F2} nog voldoende groot is, is de diffusie van O₂ en Cr₂O₃ moleculen (dit laatste via vaste stof diffusie doorheen de CaCrO₄ reactielaag) naar het CaCrO₄-CaO grensvlak voldoende snel om alle CaO onmiddellijk om te zetten van zodra het is gevormd. Reactie {5.5} zal bijgevolg de totale reactiesnelheid bepalen.

Vermits alle CaO onmiddellijk wordt verbruikt en vermits de diffusie van O₂ doorheen de CaCrO₄ laag schijnbaar niet wordt belemmerd, moeten andere kinetische factoren een volledige oxidatie van het CaF₂ beletten. De temperatuursafhankelijkheid van de reactiesnelheid kan meestal worden uitgedrukt via de Arrhenius vergelijking:

$$\kappa = F \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (5.3)$$

met κ de specifieke snelheidsconstante in s⁻¹, F een frequentiefactor in s⁻¹, E_A de activatie-energie in J/mol, R de gasconstante (8.314 J/mol K) en T de temperatuur in K. Er werd geen reactieproduct teruggevonden voor de testen uitgevoerd met T_s = 800°C, maar de reactie werd wel geïnitieerd met T_s = 900°C. Dit duidt aan dat er zich tussen 800 en 900°C een kritische temperatuur T_k bevindt waarboven de oxidatie van CaF₂ wordt geïnitieerd (E > E_A). De reactie zal blijven opgaan totdat de temperatuur terug lager is dan T_k. Analooog kan de toegenomen reactiegraad bij hogere T_s waarden worden verklaard op basis van de hogere hoeveelheid energie die aan de reagentia wordt toegevoegd. Merk op dat er in § 3.1.5.2 op werd gewezen dat CaF₂ onder normale atmosferische omstandigheden oxidatiebestendig is tot 900°C. Dit komt ongeveer overeen met het waargenomen kritisch temperatuurniveau, hetgeen de validiteit van de experimentele resultaten bevestigt.

De reden voor de toename van de reactiegraad bij een stijgende dT/dt is minder duidelijk. Op basis van de geïnduceerde temperatuurprofielen wordt nl. verwacht dat een lagere dT/dt voordeliger zal zijn voor de productvorming. De temperatuur van de reagentia vertoeft dan langer boven T_k. Deze discrepantie kan worden verklaard op basis van de energie die per tijdseenheid aan de reagentia wordt toegevoegd (dE/dt ~ dT/dt). Voor een hoge dT/dt ligt deze waarde beduidend hoger dan voor een lage dT/dt. Zoals werd aangetoond door Fedina et al. [97FED] speelt deze dE/dt een belangrijke rol bij het sinteren van refractaire materialen, waarbij meer bepaald de thermische geleidbaarheid van het gesinterde conglomeraat stijgt naarmate het sinterproces voortschrijdt. Hierdoor kan er meer energie per tijdseenheid aan het systeem worden toegevoegd, hetgeen op zijn beurt het sinterproces verder bevordert. Indien reeds bij aanvang van het sinteren de waarde van dE/dt hoger is, zal ook de reactiesnelheid hoger liggen, hetgeen de waargenomen tendensen van de reactiegraad in functie van dT/dt verklaart.

5.2.3.3. Verankering en minimaal smeermiddelverlies

De via de SEB methode geïnduceerde chemische reactie tussen de Cr_2O_3 en CaF_2 deeltjes had tot doel om een mechanische verankering te verzekeren die de agglomeraten zou toelaten om hun transport doorheen de voedingsleidingen naar het plasma en doorheen het plasma te overleven. Uit de voorgaande analyse is duidelijk geworden dat de reactiegraad hierbij zeer zorgvuldig moet worden gecontroleerd. Enerzijds verdwijnt door de reactie een gedeelte van het CaF_2 ten voordele van het CaCrO_4 , hetgeen in functie van de productie van zelfsmurende deklagen vanzelfsprekend ongewenst is. Anderzijds moet deze reactie in een niet gekende mate opgaan opdat een voldoende Cr_2O_3 - CaF_2 verankering zou worden verzekerd. De REM waarnemingen toonden aan dat het CaF_2 en het reactieproduct slechts een beperkte affiniteit bezitten (figuur 5.3.b en c). Het is dus noodzakelijk om de sinterreactie zodanig te controleren dat het reactieproduct, ontstaan vanuit de Cr_2O_3 - CaF_2 -omgeving contactpunten, voldoende in de CaF_2 deeltjes kan binnendringen om de mechanische verankering te verzekeren, zonder hierbij meer dan de hiertoe noodzakelijke hoeveelheid CaF_2 te elimineren. Testen waarbij de agglomeraten werden onderworpen aan ultrasone trillingen toonden aan dat alle agglomeraten waarvoor een chemische interactie werd waargenomen over een afdoende mechanische stabiliteit beschikten. Rekening houdend met de eis van minimaal CaF_2 verlies, kan worden gesteld dat agglomeraten met $T_s = 900 \text{ à } 1000^\circ\text{C}$ gedurende 2 uren, $dT/dt = 13^\circ\text{C}/\text{min}$ voor opwarming en $5^\circ\text{C}/\text{min}$ voor afkoeling en met het sinteren uitgevoerd in de kameroven (tabel 5.4, nr. 7) de agglomeraten zijn die het best aan de vooropgestelde voorwaarden voldoen. Daar de REM beelden aantoonde dat voor de vermelde parameters al een uiterst gering CaF_2 verlies werd bekomen, werd de voormelde parameterset niet verder geoptimaliseerd.

Tenslotte wordt dieper ingegaan op de redenen voor de hogere affiniteit tussen het Cr_2O_3 en het reactieproduct dan deze tussen het CaF_2 en het reactieproduct. Dit verschil is te verklaren op basis van de diffusieprocessen die tijdens het sinteren optreden. De vorming van het CaCrO_4 vereist de diffusie van Cr_2O_3 doorheen het reactieproduct en de aanvoer van O_2 uit de omgeving {5.4}. Voor de CaF_2 oxidatie is enkel dit laatste vereist. Er ontstaat dus een diffusiebinding tussen het Cr_2O_3 en het reactieproduct, daar waar er tussen het CaF_2 en het reactieproduct geen dergelijke binding zal worden gecreëerd. Tijdens het afkoelen (krimpspanningen) of malen (mechanische krachten), zullen de CaF_2 -product grensvlakken dus sneller breken dan de Cr_2O_3 -product grensvlakken. Dit verklaart de hiervoor beschreven REM-waarnemingen in verband met het afbreken van CaF_2 deeltjes aan het grensvlak tussen een CaF_2 deeltje en het reactieproduct, terwijl het reactieproduct volledig aan de Cr_2O_3 deeltjes gehecht blijft (figuren 5.3.b en c).

Als algemene conclusie van de voorgaande analyses kan dus worden gesteld de *Sinter-En-Breek methode (SEB)* toelaat om *mechanisch stabiele* $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ agglomeraten te bekomen. Indien de sinterparameters beredeneerd worden ingesteld kan een afdoende verankering worden gecombineerd met een minimaal verlies aan basis-materiaal. Een overdreven verlies aan CaF_2 moet hierbij worden vermeden, aangezien dit de smerende component in de beoogde zelfsmurende $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ deklagen uitmaakt. In functie van de beoogde homogene smeermiddelverdeling is het evenzeer van belang om bij de SEB methode uit te gaan van een volledig homogeen poedermengsel. Via deze weg wordt een homogene verdeling van de componenten over en in de individuele agglomeraten bekomen, waarbij voor beide basispoeders een agglomeratie-efficiëntie (AF waarden) van minimaal 95% wordt bereikt.

De productie van homogene zelfsmurende deklagen vereist de voorafgaande agglomeratie van de basiscomponenten. Voor de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ systemen werd in eerste instantie een beroep gedaan op het sproeidrogen, waarbij via fysische krachten de agglomeratie wordt bewerkstelligd. De agglomeratie-efficiëntie van de componenten bleek hierbij sterk afhankelijk te zijn van hun initiële korrelgrootte en van de smeermiddelconcentratie in het poedermengsel. Een korrelgrootteverdeling met een maximum van 15 μm voor beide basispoeders en een zo hoog mogelijke CaF_2 concentratie blijken hierbij de beste resultaten op te leveren. Het sproeidrogen van $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ poedermengsels laat echter niet toe om mechanisch stabiele $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ agglomeraten te bekomen, hetgeen in het licht van de volgende productiestap, i.e. het plasmaspuiten, een noodzakelijke voorwaarde is. Het gebruik van een alternatieve agglomeratiemethode drong zich dus op.

De sinter-en-breek methode (SEB) laat wel toe om de beoogde agglomeraatstabiliteit te bereiken. Wanneer een homogeen los $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ poedermengsel wordt gesinterd in een O_2 houdende kameroven met een temperatuur van meer dan 900°C , wordt aan de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ grensvlakken CaCrO_4 gevormd. De reactie treedt op via de gedeeltelijke oxidatie van CaF_2 , gevolgd door een $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ interactie. De snelheid van de CaF_2 oxidatie controleert het globale reactieproces en dus de mate van CaCrO_4 vorming. In functie van de doelstelling van het onderzoek, i.e. de productie van zelfsmurende $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ lagen, moet het verlies aan smeermiddel (CaF_2) zoveel mogelijk worden beperkt. Het compromis tussen dit verlies en de agglomeraatstabiliteit wordt gevonden bij een sintertemperatuur van 900 à 1000°C gedurende 2 uren, voorafgegaan door een opwarming met een snelheid van $13^\circ\text{C}/\text{min}$ en gevolgd door een afkoeling met een snelheid van $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

5.3. Deklagen ontstaan uit agglomeraten

5.3.1. Plasmaspuiten op een solide onderbouw

Voor het plasmaspuiten (§ 2.2) werd een beroep gedaan op een 'Metco EG 88 Computer plasma Control System' met een type 10MB plasmatoorts. Deze installatie laat toe om Ar of N₂ aan te wenden als primair plasmagas en H₂ of He als secundair plasmagas. Er kan een maximaal elektrisch boogvermogen van 80 kW worden ontwikkeld. De plasmatoorts is voorzien van 2 poorten voor inwendige poederinjectie, loodrecht op de as van het plasma (figuur 2.8) en met een oriëntatie van 90° ten opzichte van elkaar. Het plasmaspuiten kan plaatsvinden onder normale atmosferische omstandigheden of in een kamer die toelaat om te werken onder beschermende atmosfeer (Ar of N₂) en/of lage druk. Manipulatoren voor vlakke en cilindrische substraten zijn beschikbaar. Een uitvoerige bespreking van deze installatie kan worden teruggevonden in het doctoraat van Dr. ir. A. Geibel [95GEI] en de handleidingen die door de leverancier en de interne technische diensten ter beschikking worden gesteld.

Voor dit doctoraat werden vlakke koolstofstalen substraten met 6 mm dikte gebruikt. De dikte werd gekozen in functie van de op MTM gehanteerde standaard voor substraten voor de pen-op-schijf slijtagetesten. Dikke substraten zijn eveneens beter bestand tegen krommen onder invloed van thermische spanningen. De voorbehandeling van de substraten bestond uit het stralen en ultrasoon reinigen van de te bedekken oppervlakken. De via contactprofilometrie gemeten ruwheid bedroeg $R_a = 5.45 \pm 0.43 \mu\text{m}$, hetgeen voldoet aan de internationaal aanvaarde standaard dat via plasmaspuiten te bedekken oppervlakken over een ruwheid tussen $R_a = 3.8$ en $7.6 \mu\text{m}$ moeten beschikken om in een adequate hechting van de deklaag te kunnen voorzien [96HOW]. Na de voorbehandeling werden de substraten onmiddellijk in de plasma-installatie gemonteerd en bespoten.

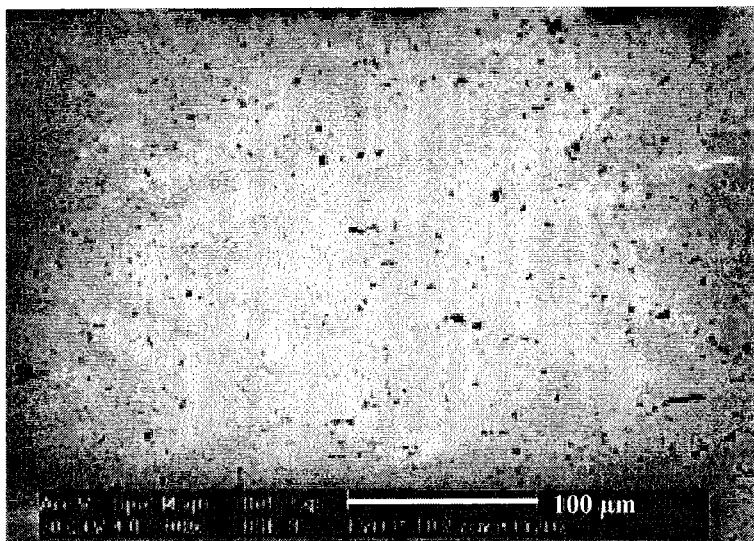
5.3.2. Cr₂O₃ als startpunt

Wegens het verschil in smeltpunt tussen Cr₂O₃ en CaF₂ (tabel 5.2) werd als *hypothese* aangenomen dat *alle CaF₂ deeltjes in de nabijheid van een Cr₂O₃ deeltje zullen gesmolten zijn indien dit laatste volledig gesmolten is* (cf. § 5.1). Deze hypothese laat toe te veronderstellen dat spuitparameters die optimaal zijn voor het afzetten van zuiver Cr₂O₃ poeder als goed uitgangspunt kunnen dienen voor een optimalisatie van de spuitparameters voor de Cr₂O₃-CaF₂ agglomeraten. In eerste instantie werd dus getracht een optimale set spuitparameters voor de zuivere Cr₂O₃ poeders te bepalen. In het onderstaande zullen de krachtlijnen van deze analyse kort worden toegelicht.

Voor de optimalisatie van de parameters voor het plasmaspuiten van zuivere Cr₂O₃ poeders werd uitgegaan van de resultaten van een eindwerk met betrekking tot het plasmaspuiten van oxidelagen [94PUT]. In dit werk werd voor het spuiten van Cr₂O₃ poeder G de grootte-orde aangegeven van de waarden die voor de belangrijkste procesparameters moeten worden gehanteerd. Op basis van onze testen met verschillende gascombinaties werd bepaald dat het gebruik van Ar-H₂ mengsels als plasmagas een noodzakelijke voorwaarde is opdat het Cr₂O₃ poeder G volledig zou smelten. Zuiver Ar en Ar-He mengsels vertoonden bij gebruik van de instellingen voor maximaal vermogen een te lage energie-inhoud om dit doel te bereiken (cf. § 2.2.2.2.a). Vervolgens werd geanalyseerd welke spuitparameters een significante invloed vertonen op de kwaliteit van plasmagespoten Cr₂O₃ lagen. Op basis van de

adviezen geformuleerd in het voormelde eindwerk en een kwalitatieve inschatting van de invloed van de diverse spuitparameters (zie § 2.2) werd de spuitafstand Z vastgelegd op 110 mm en werd besloten om de boogstroom I , het totale plasmagasdebiet D_t , de verhouding tussen primair en secundair plasmagas D_p/D_s en het draaggasdebiet D_d (Ar) verder te optimaliseren. Hiertoe werd gebruik gemaakt van een variantie-analyse. Aan iedere parameter werden twee niveaus toegekend: niveau 1 volgens de waarde vooropgesteld door [94PUT] en niveau 2 werd gekozen in functie van een lager vermogen (in het eindwerk werd een aanzienlijk verlies van Cr_2O_3 door verdamping waargenomen), maar dan wel zodanig dat vermoedelijk nog een volledige smelting van de poederdeeltjes zou optreden. De kwaliteit van de gespoten lagen werd gekwantificeerd in termen van de bekomen deklaagporositeit. Deze werd opgemeten via beeldverwerkingsmethodes toegepast op metallografische snedes loodrecht op het deklaagoppervlak (figuur 5.6). Rekening houdend met de spreiding op de metingen, duidde de variantie-analyse aan dat de porositeit hoofdzakelijk wordt beïnvloed door het draaggasdebiet D_d . Deze parameter werd dan verder geoptimaliseerd op basis van testen bij verschillende waardes voor D_d . Ter afronding van het onderzoek werd via REM en LOM de lamelvorming in de verschillende deklaagen bestudeerd in functie van de gehanteerde spuitparameters. De totale optimalisatie-procedure leidde uiteindelijk tot een parameterset die toelaat om Cr_2O_3 deklaagen te bekomen met een goede hechting, een minimale porositeit ($< 5\%$) en een optimale lamelvorming. Een overzicht van deze geoptimaliseerde parameters wordt weergegeven in tabel 5.5. Deze parametercombinatie fungeerde als referentieset voor het verder onderzoek naar 'plasmagespoten zelfsmurende Cr_2O_3 - CaF_2 deklaagen'.

In de voorgaande discussie werd steeds uitgegaan van Cr_2O_3 poeder G. De korrelgrootte van het gespoten poeder heeft veelal een belangrijke invloed op de te hanteren spuitparameters (§ 2.2). De geoptimaliseerde parameters voor poeder G kunnen dus niet zonder meer worden overgenomen voor poeder F. Dit poeder voldoet echter niet aan het criterium met betrekking tot de korrelgrootte van via plasmaspuiten verwerkbare poeders (20 à 60 μm). Omwille van de succesvolle en hoopgevende resultaten bij het sproeidrogen van de Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten, werden toch een aantal pogingen tot het deponeren van Cr_2O_3 deklaagen met poeder F ondernomen.



Figuur 5.6: REM beeld van een snede loodrecht op het oppervlak van een plasmagespoten Cr_2O_3 deklaag (laag gespoten met de geoptimaliseerde parameters (tabel 5.5)).

Deze testen waren echter niet succesvol. Ondanks het gebruik van diverse parametercombinaties bleek steeds een excessieve verdamping van het poeder op te treden (hoge specifieke oppervlakte). Er werd dan ook besloten om voor de productie van de Cr_2O_3 - CaF_2 deklaagen enkel nog een beroep te doen op de agglomeraten gebaseerd op Cr_2O_3 poeder G. Dit

primair plasmagas	D_p	42 l/min Ar
secundair plasmagas	D_s	4.2 l/min H_2
totaal plasmagasdebiet	D_t	46.2 l/min
verhouding primair t.o.v. secundair gasdebiet	D_p/D_s	10
boogstroom	I	500 A
boogvermogen	W	32 kW
draaggasdebiet	D_d	5 l/min Ar
poederdebiet	D_v	31 g/min
sputafstand	Z	110 mm
omgeving	p_{atm}	normale atmosfeer

Tabel 5.5: Geoptimaliseerde parameters voor het plasmaspuiten van Cr_2O_3 poeder G (korrelgrootte tussen 5.6 en 45 μm).

betekent echter niet dat kleinere korrelgroottes noodzakelijk nadelig zijn. Zoals uit het voorgaande kan worden opgemaakt, is het perfect mogelijk dat Cr_2O_3 poeder met een tussenliggende korrelgrootteverdeling (bv. tussen 10 en 30 μm) in zuivere vorm kan worden gedeponereerd en tegelijkertijd toelaat om gesproeidroogde agglomeraten met een hoge AF_O te bekomen. Zoals de bemerkingen in § 5.2.1 reeds lieten aanvoelen en zoals in de volgende paragraaf zal worden aangetoond, is een dergelijke ontwikkeling echter weinig zinvol, tenzij er een methode wordt gevonden die toelaat om de mechanische stabiliteit van gesproeidroogde Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten te verhogen.

5.3.3. Agglomeraten gedragen door een set spuitparameters

Uitgaande van de geoptimaliseerde parameters voor het plasmaspuiten van Cr_2O_3 poeder G (tabel 5.5) werden een reeks spuitproeven uitgevoerd met respectievelijk het gesproeidroogde agglomeraatpoeder op basis van Cr_2O_3 poeder G en met 40 vol.% CaF_2 (tabel 5.3, nr. 2, code SPR) en een SEB poeder met 20 vol.% CaF_2 (tabel 5.4, nr. 7, code SEB).

Ondanks de lage geagglomereerde fractie AF_O van het SPR poeder (60%, cf. tabel 5.3) kan het gebruik van dit poeder toch een eerste indicatie geven over het plasmaspuitgedrag van Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten en wordt tegelijkertijd zekerheid bekomen over de mate van mechanische agglomeraatstabiliteit. Alhoewel hierover negatieve indicaties werden bekomen op basis van ultrasone testen (cf. § 5.2.1.4), is het hiermee niet zeker dat de stabiliteit eveneens ontoereikend zal zijn voor het transport naar en doorheen het plasma. De aanwezigheid van een niet geagglomereerde Cr_2O_3 fractie leidt echter tot een zekere segregatie tijdens het plasmaspuiten (cf. § 4.1). Enkele verschijnselen kunnen hierbij een verminderde segregatie in de hand werken. Indien abstractie wordt gemaakt van eventuele mechanische instabiliteiten, levert de keuze van het agglomeraatpoeder met 40 vol.% CaF_2 reeds een verlaagde kans op segregatie omwille van de hogere agglomeratie-efficiëntie in vergelijking met de poeders met 20 en 30 vol.% CaF_2 . De niet geagglomereerde Cr_2O_3 deeltjes vertonen bovendien een korrelgrootte (23 tot 45 μm) die binnen het bereik van de agglomeraten valt (20 tot 60 μm) (cf. § 5.2.1.3). De kans op segregatie omwille van een verschil in deeltjesgrootte wordt hierdoor beperkt. Tenslotte kan met de nodige omzichtigheid worden gesteld dat de massaverdeling van de niet geagglomereerde Cr_2O_3 deeltjes ($\rho = 5.24 \text{ g/cm}^3$) minstens gedeeltelijk met deze van de agglomeraten zal overlappen. De agglomeraten zijn immers te aanzien als een

poreuze structuur van lichtere CaF_2 deeltjes ($\rho = 3.18 \text{ g/cm}^3$) en Cr_2O_3 deeltjes met een kleine korrelgrootte (tussen 5.6 en 23 μm). Dit laat vermoeden dat minstens een gedeelte van de individuele agglomeraten een massa hebben die met de massa van een gedeelte van de individuele niet geagglomereerde Cr_2O_3 deeltjes overeenstemt. Deze stelling werd niet experimenteel geverifieerd, maar zal bij geldigheid de massasegregatie reduceren. De moeilijkheden met het plasmaspuiten van Cr_2O_3 poeder F, de hogere AF_0 waarde van het agglomeraatpoeder op basis van Cr_2O_3 poeder G met 40 vol.% CaF_2 en het vermoeden van een kleiner dan te verwachten deeltjesgrootte- en massasegregatie, vormen een voldoende basis om, binnen de groep van de gespreeidroogde agglomeraten, het gestelde poeder als meest geschikte voeding voor het plasmaspuiten van Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen naar voor te schuiven.

De wijziging naar 20 vol.% CaF_2 voor het SEB poeder wordt ingegeven door de in § 5.2.1.2 reeds gevoerde discussie ten aanzien van de waarnemingen van Liu. Voor het door hem bestudeerde tribologische systeem leidt een initiële smeermiddelconcentratie van 19 à 28 vol.% CaF_2 tot een minimale wrijving en slijtage van plasmagespoten Cr_2O_3 - CaF_2 lagen. Binnen dit interval werd dan 20 vol.% als startwaarde voor de testen gekozen. Vermits de SEB agglomeraten ten opzichte van de SPR agglomeraten een veel hogere agglomeratie-efficiëntie voor het oxide vertonen (cf. § 5.2), kan deze initieel gekozen smeermiddelconcentratie nu wel worden weerhouden. Bovendien laat dit toe om, ten opzichte van de lagen gespoten met de voormelde SPR agglomeraten, het bereik van bestudeerde smeermiddelconcentraties in de deklaag naar lagere waarden uit te breiden (§ 5.3.4). Hierdoor kunnen tribologische effecten die hoofdzakelijk door de concentratie en minder door de andere parameters van de smeermiddelverdeling (zie § 5.3.4) worden bepaald nauwkeuriger in beeld worden gebracht (cf. § 5.4).

Bij het spuiten van de SEB agglomeraten moest een voorverwarming in de hoppers worden voorzien. Het hygroscopisch karakter van CaF_2 bleek nl. een verlaging van de vloeibaarheid te induceren. De voorverwarming voorzag hier in een felle verbetering, maar nog niet in de goede vloeibaarheid die voor de gespreeidroogde agglomeraten werd bekomen. Deze laatste discrepantie is te wijten aan de morfologie van de individuele agglomeraten (cf. § 5.2.1.3). Daar waar de sferische vorm van de SPR agglomeraten blijkbaar voldoende is om ook het hygroscopisch effect te elimineren, veroorzaakt de sterk onregelmatige vorm van de SEB agglomeraten een bijkomende vloeibaarheid verlagende factor.

De voor het plasmaspuiten gehanteerde parametercombinaties worden samengevat in tabel 5.6. Ten opzichte van de referentieparameters van tabel 5.5 (testen SPR1 en SEB1) wordt de invloed van het draaggasdebiet D_d en de spuitafstand Z geanalyseerd. In de loop van het voormelde eindwerkonderzoek [94PUT] en de zoektocht naar geoptimaliseerde parameters voor het spuiten van zuiver Cr_2O_3 (§ 5.3.2) werd aangetoond dat, na bepaling van goede vermogenparameters (D_p , D_s en I), D_d en Z de grootste invloed op de uiteindelijk bekomen deklaagkwaliteit uitoefenen. De gehanteerde parameterniveaus zijn dezelfde als deze die werden gebruikt tijdens de optimalisatie van de spuitparameters voor zuivere Cr_2O_3 lagen. Daar waar toen enkel werd geoptimaliseerd in functie van de bekomen porositeit en een kwalitatief ingeschatte lamelvorming (§ 5.3.2), moet nu ook de verdeling van het smeermiddel worden ingevoerd. De vroegere parameterniveaus werden behouden om zodoende een vergelijkend mogelijk te maken.

poeder:	SPR agglomeraten met Cr_2O_3 poeder G en 40 vol.% CaF_2 <i>of</i> SEB agglomeraten met 20 vol.% CaF_2				
plasmagas:	$D_p = 42$ l/min Ar en $D_s = 4.2$ l/min H_2				
boogstroom:	500 A				
boogvermogen:	32 kW				
voeding:	$D_v = \pm 31$ g/min				
draaggas:	Ar				
substraat:	overeenkomstig § 5.3.1 en in stilstand voor SPR <i>of</i> xy beweging met $v_x = 8$ mm/sec en $v_y = 17$ mm/sec voor SEB				
omgeving:	atmosferische omstandigheden				
test nrs.	SPR1	SPR2	SPR3	SPR4	SPR5
	SEB1	SEB2	SEB3	SEB4	SEB5
D_d (l/min)	5	3	8	5	5
Z (mm)	110	110	110	140	80

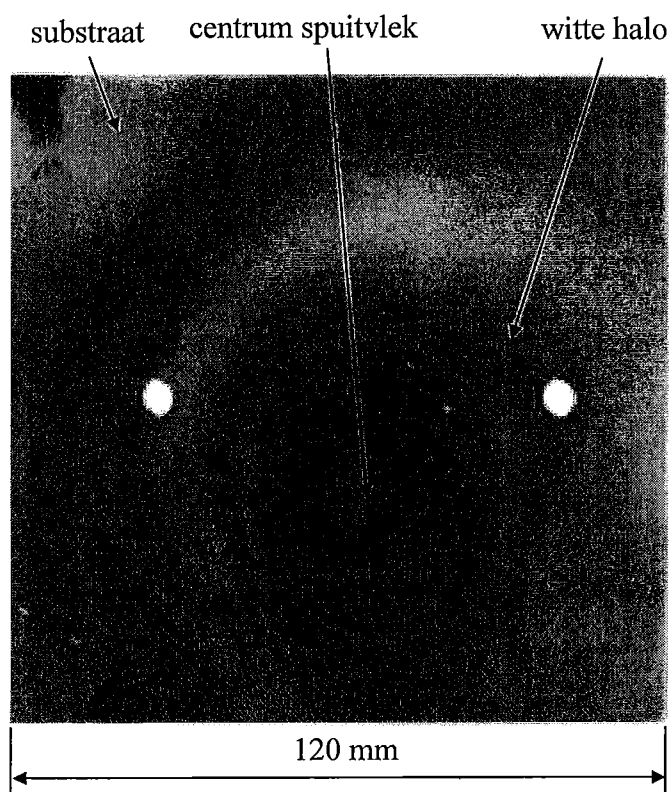
Tabel 5.6: Parametercombinaties voor het plasmaspuiten van Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen op basis van gesproeidroogde agglomeraten met 40 vol.% CaF_2 (SPR) of SEB agglomeraten met 20 vol.% CaF_2 . (v_x en v_y : translatiesnelheden van de xy-tafel; x in 10 stappen van 7 mm voorwaarts en y na iedere x-stap een slag van 70 mm afwisselend in + en - richting; de x en y beweging traden niet tegelijkertijd op en na iedere beweging werd onmiddellijk de volgende beweging aangevat).

5.3.4. Een collage van structuren

5.3.4.1. Enkel met SEB is er homogeniteit

Voor de SPR lagen wordt na het plasmaspuiten een zogenaamd 'halo-effect' waargenomen (figuur 5.7). Een donkergroene (Cr_2O_3) spuitvlek wordt omrand door een witte substantie. Dit wijst op segregatie tijdens het plasmaspuiten.

Om de samenstellingssegregatie te analyseren en tegelijkertijd de microstructuur van de gespoten lagen te ontrafelen, worden secties genomen doorheen het centrum van en loodrecht op de spuitvlek. De secties worden geschuurd en gepolijst overeenkomstig de internationaal erkende standaardmethodes voor de metallografische preparatie van snedes doorheen thermisch gespoten deklagen [94BLA]. De snedes worden bestudeerd met behulp van LOM, REM, EDS

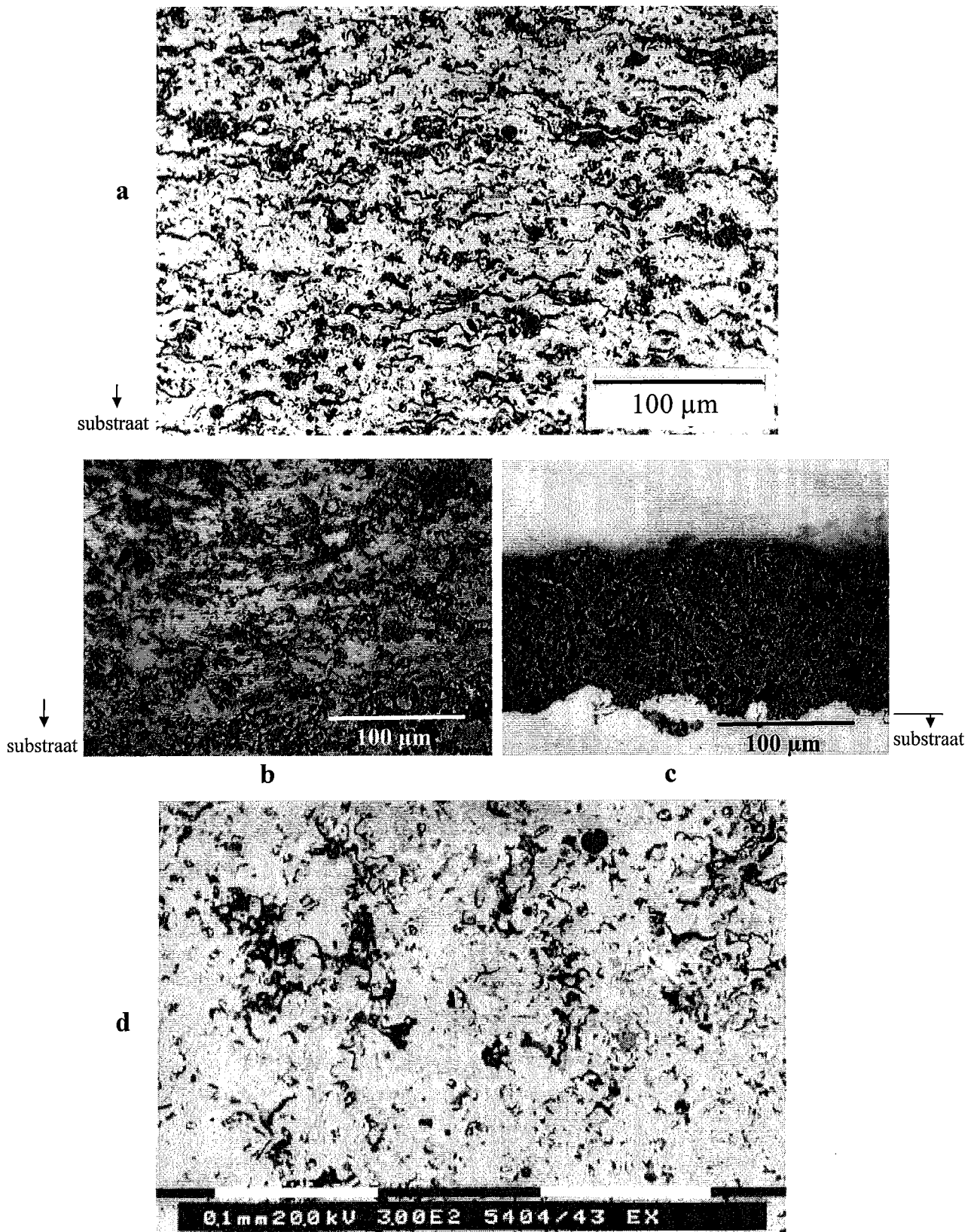


Figuur 5.7: Macro-opname van het halo-verschijnsel bij het plasmaspuiten van gesproeidroogde Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten (tabel 5.6, parametercombinatie SPR3).

en de zogenaamde 'Backscattered (BS)'-REM, dit laatste om het fasencontrast duidelijk tot uiting te laten komen. Een analyse van deze sneden in functie van de afstand tot het centrum van de vlek toont aan dat de macroscopisch waargenomen segregatie zich in de microstructuur uit als een toename van het CaF_2 gehalte naar de rand toe (figuur 5.8.a, b en c). Er wordt geen noemenswaardige segregatie over de dikte van de deklagen waargenomen.

De radiale segregatie van de Cr_2O_3 - CaF_2 verhouding wordt veroorzaakt door de mechanische instabiliteit van de gesproeidroogde agglomeraten. Daar waar in het oorspronkelijk agglomeraatpoeder quasi geen losse CaF_2 deeltjes worden teruggevonden ($\text{AF}_F > 95\%$), valt een groot gedeelte van de agglomeraten terug uit elkaar tijdens het transport naar het plasma en wordt in essentie een mengsel van losse CaF_2 deeltjes, losse Cr_2O_3 deeltjes en overlevende agglomeraten in het plasma geïnjecteerd. Dat de structurele degradatie reeds voor injectie is opgetreden, kan worden afgeleid uit de samenstelling van de 'halo'. EDS analyse toonde aan dat deze volledig uit zwak gebonden CaF_2 deeltjes bestaat. De parameters werden ingesteld in functie van de geoptimaliseerde parameters voor Cr_2O_3 poeder G. In deze zin zijn de gehanteerde draaggasdebieten (D_d) voldoende om de zwaardere niet geagglomereerde Cr_2O_3 deeltjes en de nog overlevende agglomeraten naar het centrum van het plasma te sleuren, maar de veel lichtere losse CaF_2 deeltjes verkrijgen niet de nodige inertie om het plasma te penetreren en worden aan de rand van het plasma naar het substraat meegesleurd. Vermits er wordt gespoten met stilstaand substraat, zal dit zich uiten in het waargenomen halo-verschijnsel. Enkel CaF_2 deeltjes die in de overlevende agglomeraten vervat zitten, kunnen de kern van het plasma bereiken en worden in het centrum van de spuitvlek opgenomen. Losse CaF_2 deeltjes blijven in de periferie van het plasma en zullen slechts in gedeeltelijk gesmolten toestand het substraat bereiken. Dit laatste uit zich in een dalende lamellaire uitspreiding van de deeltjes bij een toenemende afstand ten opzichte van het centrum van de spuitvlek (figuur 5.8.a, b, c). Indien de mechanische degradatie van de agglomeraten zou zijn opgetreden na injectie in het plasma, zou een meer homogene spuitvlek zijn gekomen, waarbij de segregatie zich meer in een laagsgewijze opbouw had laten gevoelen. De CaF_2 deeltjes zouden dan immers mee in het plasma worden gesleurd en zouden, ondanks een eventuele thermisch geïnduceerde destabilisatie van de agglomeraten, meer in het centrum van de spuitvlek worden gedeponneerd.

De waargenomen CaF_2 segregatie toont eveneens de validiteit van de in § 4.1 voorgestelde productiemethode aan, of meer bepaald het nut van een voorafgaande productie van stabiele agglomeraten. De stelling in verband met de segregatie van losse poedermengsels was immers gebaseerd op literatuurgegevens, maar werd niet experimenteel geverifieerd. De voorgaande discussie toont aan dat ook losse Cr_2O_3 - CaF_2 poedermengsels zouden segregeren. Dit zou enkel kunnen worden verminderd door D_d zodanig op te drijven dat een gedeelte van de losse CaF_2 deeltjes wel het plasmacentrum kan bereiken, maar daardoor wordt dan weer een aanzienlijk gedeelte van de Cr_2O_3 deeltjes niet meer optimaal geïnjecteerd en wordt zodoende maar een halfslachtige oplossing bekomen. Enkel het spuiten van mechanisch stabiele agglomeraten kan hieraan tegemoet komen.



Figuur 5.8: Radiale segregatie bij het plasmaspuiten van gesproeidroogde $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ agglomeraten: (a→ c) LOM beelden van sneden loodrecht op het oppervlak met toenemende afstand ten opzichte van het centrum van de spuitvlek (cf. figuur 5.7) en (d) REM beeld van een snede parallel met het oppervlak in het centrum van de spuitvlek (tabel 5.6: parametercombinatie SPR3, Cr_2O_3 licht en CaF_2 donker grijs).

Voor de SEB lagen werden de monsters voor de microstructurele analyses willekeurig geselecteerd in het gespoten oppervlak en de metallografische preparatie verliep analoog aan deze voor de SPR lagen. De radiale segregatie die bij het plasmaspuiten van gesproeidroogde agglomeraten wordt waargenomen, wordt bij het gebruik van de SEB agglomeraten niet teruggevonden. De CaF_2 aanrijking bij een toenemende afstand ten opzichte van de verticale as van het plasma zou zich bij een bewegend substraat en in een snede loodrecht op de deklaag moeten uiten in een gesegregeerde schuine bandenstructuur. Op basis van de SEB agglomeraten wordt over het geheel van de deklaag echter een quasi homogene CaF_2 verdeling bekomen (figuur 5.9). Dit wijst erop dat de SEB agglomeraten over een voldoende mechanische stabiliteit beschikken om het transport naar en doorheen het plasma te overleven. Hiermee wordt, onafhankelijk van de beoogde toepassing, één van de belangrijke voorwaarden voor een succesvolle marktintroductie van dit type deklagen gerealiseerd: het garanderen van een homogene structuur en samenstelling over grote oppervlakken. Bovendien zal deze homogeniteit het pad effenen voor de homogeniteit van aan de structuur gerelateerde eigenschappen, zoals de in § 5.4 besproken wrijving en slijtage. Als belangrijke conclusie geldt dus:

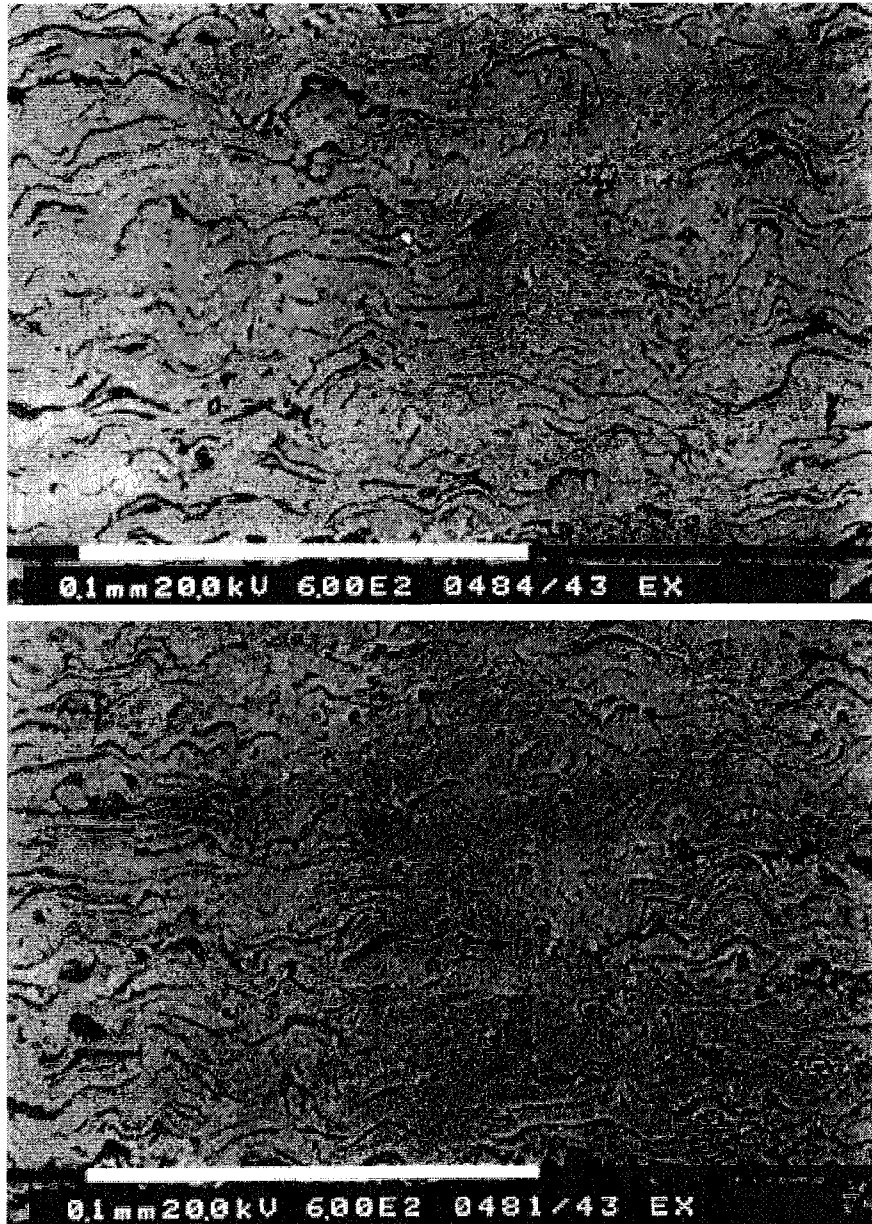
Het plasmaspuiten van SEB agglomeraten laat toe om structureel homogene Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen te bekomen.

Ook andere materiaalcombinaties zullen op deze wijze tot een homogene twee- of meerfasige deklaag kunnen worden verwerkt. De enige voorwaarde is dat een controleerbare chemische reactie aan de contactpunten tussen de deeltjes van de verschillende fasen kan optreden. De chemische interactie is vermoedelijk voldoende om een mechanisch stabiel transport van de SEB agglomeraten naar en doorheen het plasma te garanderen en zodoende een deklaag met een homogene fasenverdeling te bekomen.

5.3.4.2. Geoptimaliseerde waarden voor de spuitparameters

De segregatie bij het spuiten van de gesproeidroogde agglomeraten vormt een aanzienlijk probleem voor de verdere analyse en interpretatie van de microstructuur van de deklagen. Om bv. via beeldanalyse de evolutie van de smeermiddelconcentratie in functie van de spuitparameters te kunnen evalueren, is het noodzakelijk om over een representatieve snede van de deklaag te beschikken. De segregatie laat echter niet toe om de positie van een dergelijke ‘representatieve’ snede in de spuitvlekken te definiëren. In deze zin kan dus moeilijk de gewenste kwantitatieve analyse van de relatie tussen de spuitparameters en de microstructurele eigenschappen van de deklagen worden doorgevoerd. Dit belet echter niet dat een kwalitatieve analyse van de snedes toch nuttige informatie zou kunnen opleveren. Bovendien sluit de segregatie niet uit dat het centrale gedeelte van de spuitvlekken kan worden aangewend voor de tribologische testen, op voorwaarde dat dit centraal gedeelte over een daartoe geschikte microstructuur beschikt.

Om hierover uitsluitsel te krijgen, werd uit het centraal gedeelte van iedere SPR spuitvlek een egaal uitziend oppervlak geselecteerd, waarvan dan zowel loodrecht op als evenwijdig met het oppervlak van de deklagen een metallografische snede werd geanalyseerd (figuur 5.8: foto's a en d). Voor de SEB lagen werd hiertoe een monster met willekeurige positie genomen (cf. supra). De smeermiddelconcentratie (C_s^d) en de porositeit (por.) werden opgemeten met behulp van beeldverwerking toegepast op BS-REM beelden van de loodrechte sectie (i.e. over de dikte van de deklagen). Van iedere



Figuur 5.9: REM beelden van de homogene smeermiddelverdeling in Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen plasmagespoten op basis van SEB agglomeraten met 20 vol.% CaF_2 . De beelden werden genomen op twee willekeurig gekozen plaatsen in eenzelfde metallografische sectie (tabel 5.6: parametercombinatie SEB1, Cr_2O_3 licht en CaF_2 donker grijs).

deklaag werd voor beide parameters het gemiddelde en de standaarddeviatie (s_d) bepaald over 30 willekeurig gepositioneerde metingen. Op basis van de 30 meetwaarden werd de zogenaamde 'mate van distributie M_d ' (*degree of distribution*) van de smeermiddelverdeling berekend [89OND]:

$$M_d = 1 - \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_s^i}{C_s^d} - 1 \right)^2} \quad (5.4)$$

met N het aantal metingen ($N=30$), C_s^i de gemeten smeermiddelconcentratie bij meting i en C_s^d het gemiddelde smeermiddelgehalte in de deklaag. Zoals de naam reeds aangeeft, is deze parameter een maat voor de gelijkmatigheid waarmee het smeermiddel in de deklaag is verdeeld. Een hogere waarde duidt op een homogenere verdeling, waarbij voor een volledig homogene verdeling $M_d = 1$ wordt bekomen. De 'mate van distributie' brengt het geheel van de verdeling slechts gedeeltelijk in beeld. De 'schijnbare'^(5.4) grootte van de smeermiddelgebieden wordt niet in beschouwing genomen en dient dus afzonderlijk te worden geanalyseerd. Noch de M_d waarde, noch de standaarddeviatie laten toe om het geselecteerde centrale gedeelte van de spuitvlekken segregatievrij te verklaren. Zij gelden immers als maat voor het globale systeem. Om de segregatie te analyseren, dient dus de evolutie van de meetwaarden in functie van de afstand sequentieel te worden bestudeerd. Een samenvatting van de gemeten C_s^d , por., s_d en M_d waarden wordt, samen met het draaggasdebiet D_d en de spuitafstand Z van de overeenkomstige deklagen, weergegeven in tabel 5.7.

In de voorgaande procedure wordt abstractie gemaakt van de aanwezigheid van het CaCrO_4 in de SEB agglomeraten (cf. § 5.2.2). Een nauwkeurige analyse van de microstructurele beelden (figuur 5.9) en XRD metingen van enkele SEB lagen lieten niet toe om deze fase nog te onderscheiden. Dit bevestigt dat het volume reactieproduct in de gebruikte agglomeraten voldoende was om de stabiliteit te garanderen, maar dat anderzijds slechts een zeer beperkt CaF_2 verlies via het sinteren werd bekomen (cf. § 5.2). De onmogelijkheid om de CaCrO_4 fase in de lagen terug te vinden, is vermoedelijk aan de te lage resolutie van de apparatuur te wijten. Het voorgaande betekent echter ook dat niet kan worden achterhaald wat er tijdens het plasmaspuiten met deze fase en met de Cr_2O_3 - CaF_2 bindingen gebeurt. De onderstaande analyses zullen dus worden uitgevoerd in de veronderstelling dat de SEB reactie enkel nuttig is voor het bekomen van een homogene microstructuur. Eventuele effecten omwille van het al dan niet behouden van de bindingen in de deklagen, smelten van het CaCrO_4 enz., worden in de onderstaande discussie buiten beschouwing gelaten.

Zoals de resultaten aangeven, werden niet alle in tabel 5.6 vermelde lagen kwantitatief geanalyseerd. Op basis van enkele kwalitatieve criteria, zoals de via LOM en BS-REM beelden geïnterpreteerde homogeniteit van de smeermiddelverdeling, het gehalte aan defecten te wijten aan niet geschikte spuitparameters en de depositie-efficiëntie (dikte van de deklaag bij identieke voedingsparameters) werd een eerste selectie van verder te karakteriseren deklagen doorgevoerd. Zo vertoonden de niet geselecteerde SPR lagen ook in het centraal gedeelte van de spuitvlek een hoge mate van radiale segregatie in combinatie met een hoog aantal niet gesmolten of reeds terug gestolde deeltjes. De niet geselecteerde SEB lagen leden aan het laatst vermelde euvel en een in verhouding beperkte depositie-efficiëntie. Voor de geselecteerde lagen werd een homogene verdeling van het CaF_2 in de Cr_2O_3 matrix en een vrij hoge depositie-efficiëntie waargenomen en werd dus een verdere kwantificatie van de deklaagparameters doorgevoerd.

^(5.4) Het 'schijnbare' slaat hier op het feit dat via metallografische snedes een driedimensionaal systeem in twee dimensies wordt opgemeten. Hierdoor wordt in het vlak van het beeld slechts een benadering van de realiteit bekomen.

test nr.	SPR1	SPR3	SEB1	SEB4	SEB5
D_d (l/min)	5	8	5	5	5
Z (mm)	110	110	110	140	80
por. $\pm s_d$ (vol.%)	2.8 ± 1.1	1.7 ± 0.8	/	/	/
$C_s^d \pm s_d$ (vol.%)	30 ± 5.2	16 ± 3.3	11 ± 1.2	13 ± 1.6	19 ± 1.7
M_d	0.85	0.81	0.90	0.88	0.92
code tribologie	SPR30	SPR16	SEB11	SEB13	/

Tabel 5.7: Draaggasdebiet D_d , spuitafstand Z, porositeit (por.), smeermiddelgehaltes (C_s^d) en de mate van smeermiddeldistributie (M_d) voor plasmagespoten Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen. De codes onder 'test nr.' stemmen overeen met deze in tabel 5.6. De codes onder 'code tribologie' vatten de agglomeratiemethode en de waarde van C_s^d samen en zullen in § 5.4 worden gehanteerd bij de tribologische karakterisatie van de betreffende lagen. Het symbool '/' duidt aan dat de parameter niet op een betrouwbare wijze kon worden gekwantificeerd, alhoewel er metingen terzake werden uitgevoerd.

Bij een nauwkeurige studie van tabel 5.7 valt in de eerste plaats op dat er slechts 1 parametercombinatie is die zowel voor de SPR als SEB lagen de eerste selectie heeft doorstaan, zijnde deze met $D_d = 5$ l/min en $Z = 110$ mm. Deze combinatie stemt overeen met de geoptimaliseerde parameters voor het spuiten van zuiver Cr_2O_3 poeder G (tabel 5.5). Een gedetailleerde studie van de geselecteerde lagen wees bovendien uit dat beide lagen globaal genomen de beste lamellaire uitspreiding van het CaF_2 en het laagste gehalte aan defecten vertoonden. De waargenomen optimale uitspreiding stemt overeen met de in § 3.2.5.1 beoogde lamellaire verdeling van het smeermiddel in thermisch gespoten zelfsmurende deklagen. De voorgaande waarnemingen gecombineerd met de lage porositeit, die alle geselecteerde lagen kenmerkt (zie verder), is een voldoende bewijs dat de vroeger geformuleerde hypothese ten aanzien van het smeltgedrag van Cr_2O_3 ten opzichte van CaF_2 onverminderd geldig is:

Alle CaF_2 deeltjes in de nabijheid van een Cr_2O_3 deeltje worden volledig gesmolten indien dit laatste volledig gesmolten is. De voor het zuiver Cr_2O_3 poeder G geoptimaliseerde spuitparameters vormen in deze zin eveneens de geoptimaliseerde set voor het spuiten van de op Cr_2O_3 poeder G gebaseerde Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten. De parameterset van tabel 5.5 kan dus worden aanzien als 'de' referentie voor het plasmaspuiten van Cr_2O_3 - CaF_2 lagen, uitgaande van de in tabel 5.2 vermelde eigenschappen van de basispoeders.

Parametercombinaties die in meer of mindere mate afwijken van de geoptimaliseerde set leiden tot een afwijking van de deeltjestrajecten en dus de doorsmelting van de deeltjes in het plasma. Dit resulteert in een microstructuur met een hoger gehalte aan defecten, hetgeen veelal leidt tot hogere slijtagesnelheden van de betreffende deklagen.

Wat betreft de porositeit kon enkel voor de SPR lagen een duidelijke aflijning van de poriën worden bekomen. Voor de SEB lagen was bij beeldanalyse het contrastverschil tussen de poriën en het smeermiddel te klein om op een adequate wijze de porositeit te bepalen. De LOM en REM beelden bevestigen deze waarneming; voor de SEB lagen zijn de poriën globaal genomen iets kleiner, waardoor de contrastvisualisatie inderdaad wordt bemoeilijkt. Er kon dus qua porositeit geen vergelijking tussen de SPR en de SEB lagen worden doorgevoerd. De REM en LOM beelden bevestigen

enkel dat voor beide een vrij lage porositeit wordt bekomen (visueel ingeschat < 5%). Hierbij moet dan nog worden rekening gehouden met de waarneming dat een aanzienlijk gedeelte van deze poriën zich situeren in de CaF_2 gebieden grenzend aan de Cr_2O_3 matrix, hetgeen er op kan wijzen dat deze gebieden werden uitgerukt tijdens het schuren en polijsten van de deklagen. Zodoende ontstaat een ‘schijnbaar’ hogere porositeit en een lagere C_s^d dan de werkelijke. Het verschil op C_s^d is echter gering (cf. tabel 5.7 voor de SPR lagen), zodat de vermelde waarden als een zeer goede benadering van de werkelijkheid worden aanzien.

Voor een volledige analyse van de verbanden tussen de spuitparameters en de microstructurele karakteristieken kan o.a. een beroep worden gedaan op de klassieke redeneringen terzake (cf. § 2.2). Er moet echter ook rekening worden gehouden met de stabiliteit van de agglomeraten, de verschillen in dichtheid van de agglomeraten versus de basiscomponenten enz. Een volledige analyse binnen het bestek van dit doctoraat is in deze zin uitgesloten; de doctorandus wil vooral de nadruk leggen op de productie en de analyse en interpretatie van de tribologische eigenschappen van de deklagen. In het onderstaande wordt enkel de invloed besproken van een afgeleide parameter die vrijwel zeker een belangrijke rol speelt bij het bepalen van de Cr_2O_3 - CaF_2 verhouding in de deklagen: *het verschil in verdampingssnelheid tussen CaF_2 en Cr_2O_3 (δS_v)*^(5.5). Dit verschil wordt veroorzaakt door de lagere kooktemperatuur en de hogere specifieke oppervlakte van CaF_2 ten opzichte van Cr_2O_3 poeder G (§ 5.1). δS_v neemt toe bij een toename van de temperatuur en in deze zin kan bv. worden gesteld dat, indien de andere parameters constant worden gehouden, bij een spuitafstand die korter is dan de optimale er wegens een qua tijd verminderde blootstelling aan het plasma een verminderde relatieve verdamping en dus een hogere CaF_2 concentratie in de betreffende deklagen zal voorkomen (tabel 5.7: SEB 1 versus SEB 5). Analoog wordt verwacht dat een te lange spuitafstand zal resulteren in een verlaagde concentratie, hetgeen echter niet wordt waargenomen (tabel 5.7, SEB1 versus SEB4). Om deze laatste evolutie te begrijpen, moet eveneens rekening worden gehouden met het feit dat bij een grotere dan optimale spuitafstand o.a. de energie-inhoud van het plasma fel is gedaald, waardoor condensatie van de oorspronkelijke of nieuwe componenten kan optreden [97GRO]. Afhankelijk van de positie van de gasvormige en vaste componenten (deze laatste kunnen fungeren als heterogene kiemvormers) kan dit deels mee verantwoordelijk zijn voor een toename van het CaF_2 gehalte ten opzichte van het optimale. Gelijkaardige redeneringen tonen aan dat bij een toename van het draaggasdebiet D_d meer deeltjes worden blootgesteld aan hogere temperaturen (cf. § 2.2.2.2), hetgeen zal resulteren in een toename van de relatieve verdamping en dus een dalende C_s^d [98VOS]. De limiet wordt hierbij gevormd door die snelheid waarbij er geen tijd voor een afdoende warmte-overdracht overblijft, waardoor dus een relatief hogere C_s^d waarde wordt bekomen.

Wat betreft de ‘mate van distributie (M_d)’ dient te worden gewezen op de duidelijk betere waardes voor de SEB lagen (tabel 5.7). Deze evolutie is ontegensprekelijk verbonden met de aard van de agglomeraten, de daaraan gekoppelde verdeling van het CaF_2 over en in de agglomeraten en hun mechanische en/of thermische stabiliteit (cf. § 5.2). Welke van deze factoren hierbij de hoofdrol speelt is, op basis van de momenteel beschikbare informatie, echter niet uit te maken.

^(5.5) Er wordt verondersteld dat deze verhouding bij agglomeratie niet wijzigt, alhoewel er in absolute waarde voor beide fasen een daling van de contactoppervlakte met het plasma optreedt.

Als samenvatting van de hiervoor beschreven analyses van de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen moet worden gesteld dat enkel het gebruik van mechanisch stabiele (SEB) agglomeraten zal toelaten om segregatievrije en tegelijkertijd zeer homogene Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen te produceren. De structureel meest optimale deklagen worden hierbij bekomen door de Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten te spuiten met de geoptimaliseerde parameters voor het zuivere Cr_2O_3 . De in tabel 5.5 vermelde parameters worden aldus als referentieset voor een eventuele verdere productie van Cr_2O_3 en Cr_2O_3 - CaF_2 lagen naar voor geschoven. In functie van de nog te analyseren tribologische eigenschappen is een zo optimaal mogelijke microstructuur echter niet voldoende. Ook de smeermiddelconcentratie en de tribologische systeempparameters zullen bij de analyse van wrijving en slijtage worden betrokken.

5.3.5. Een selectie in functie van de tribologische testen

Op basis van de voorgaande microstructurele waarnemingen, werd een selectie gemaakt van de voor de tribologische testen te weerhouden deklagen. De keuze voor SEB1 (tabel 5.7) stond buiten twijfel omwille van de identieke spuitparameters met de zuivere Cr_2O_3 referentie. Op basis van de verwachte nadelige invloed van een te hoge smeermiddelconcentratie op het slijtagegedrag (te hoog gehalte van een uiterst zachte component in een hard en vrij taai matrixmateriaal, cf. § 3.2.3 en § 5.1) werd er voor geopteerd om laag SEB4 (13 vol.% CaF_2) en niet laag SEB5 (19 vol.% CaF_2) als bijkomende tribologisch te testen SEB laag te weerhouden. Ondanks de hoge CaF_2 concentratie van SPR1 werd deze laag weerhouden op basis van de referentieset van de spuitparameters. Alhoewel SPR3 en SEB4 niet met deze geoptimaliseerde parameters werden gespoten, kunnen zij wel een eerste indicatie geven met betrekking tot de invloed van het smeermiddelgehalte op de tribologische eigenschappen en kunnen zij de invloed van de M_d waarden bevestigen.

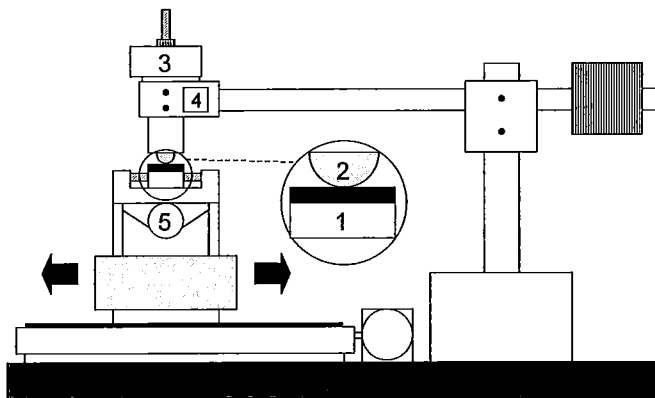
De geselecteerde lagen krijgen in tabel 5.7 een tribologische code toegewezen. De eerste drie letters slaan op de agglomeratiemethode van de agglomeraten (dus op het verschil in M_d), terwijl de twee cijfers de C_s^d waarde van de betreffende deklagen aangeeft. Deze selectie zal in een volgende paragraaf voor de studie van de wrijving en de slijtage van plasmagespoten Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen worden angewend.

Uitgaande van de in § 5.2 besproken agglomeraten werd op zoek gegaan naar de parameters die toelaten om op een adequate wijze plasmagespoten Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen met een homogene en zo defectvrij mogelijke microstructuur te bekomen. Er werd geconcludeerd dat enkel de mechanisch stabiele SEB agglomeraten toelaten om een homogene en segregatievrije verdeling van het CaF_2 in de Cr_2O_3 matrix te bekomen. Er werd bovendien aangetoond dat de parameterset die een zeer goede en vrijwel optimale microstructuur van zuivere Cr_2O_3 deklagen oplevert, eveneens als de geoptimaliseerde set parameters voor het spuiten van de Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten kan gelden. Deze parameterset (tabel 5.5) wordt dan ook als de referentieset voor het plasmaspuiten van zuiver Cr_2O_3 of Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen naar voor geschoven.

5.4. Wrijving en slijtage van Cr_2O_3 - CaF_2 lagen

5.4.1. In een reciprocerende beweging

De wrijving van de deklagen werd opgemeten met behulp van een testopstelling die de wrijvingskracht meet tijdens een reciprocerende beweging (figuur 5.10) (*MTM-indicatie: Fretting 1*) Dankzij een ingebouwde verwarmingseenheid kunnen testen worden uitgevoerd tot een maximale temperatuur van $\pm 500^\circ\text{C}$. Voor de berekening van de wrijvingscoëfficiënt μ in functie van het aantal cycli worden door de operator een aantal 'meetmomenten' vastgelegd (max. 33), waarbij een meetmoment wordt gekarakteriseerd door het aantal cycli dat op dat ogenblik werd doorlopen. Voor ieder meetmoment wordt de gemiddelde wrijvingscoëfficiënt μ berekend op basis van de



Figuur 5.10: Reciprocierend slijtagetoestel voor de bepaling van wrijvings- en sleeteigenschappen bij hoge temperaturen (tot $\pm 500^\circ\text{C}$ aan het geteste oppervlak)

[1: monster, 2: tegenlichaam (TL), 3: gewicht voor het induceren van een normaalbelasting, 4: sensor van de wrijvingskracht, 5: elektrische verwarmingspoel.

wrijvingsenergie die tijdens twee opeenvolgende cycli wordt gedissipeerd. Indien voor een cyclus de hysteresis-lus van de wrijvingskracht in functie van de verplaatsing wordt opgemeten, wordt de tijdens die cyclus gedissipeerde energie beschreven door de oppervlakte van de lus.

Voor een gedetailleerde beschrijving van deze testopstelling en een discussie van de betreffende berekeningen en software wordt verwezen naar de technische handleidingen terzake.

De slijtage werd opgemeten met behulp van een 'laserprofilometer'. Hierbij wordt, via reflectie van laserlicht, de afstand bepaald tussen een laserkop en een onderliggend oppervlak [92SCH]. Door volgens een rechthoekig zaagtandpatroon een oppervlak onder de kop te bewegen, kan de oppervlaktetopografie worden gevisualiseerd. De nauwkeurigheid wordt o.a. beïnvloed door de snelheid van beweging, het oplossend vermogen van de detector, de grootte van de stappen van de zaagtandbeweging enz. Er dient te worden opgemerkt dat de internationale standaarden voor het opmeten van oppervlaktetopografie gebaseerd zijn op het gebruik van 'contactprofilometrie', waarbij het oppervlak wordt afgetast met een fijne afgeronde naald [92SON]. De geometrie van deze gestandaardiseerde naalden wordt bij laserprofilometrie in rekening gebracht via softwarefilters. De bekomen resultaten beantwoorden dus aan de internationale spelregels, met dien verstande dat een kleine onzekerheidsfactor moet worden ingerekend omwille van de doorgevoerde softwarebenadering. De bekomen data laten dan toe om allerhande topografische eigenschappen te berekenen, zoals ruwheid, oppervlaktes van sneden doorheen topografische pieken en dalen enz.

Het zijn deze laatste gegevens die toelaten om slijtagevolumes te kwantificeren. Het sleetspoor wordt volgens zijn lengterichting (i.e. in de richting van de reciprocerende beweging) benaderd via N equidistante sneden loodrecht op het deklaagoppervlak en

loodrecht op de lengterichting (onderlinge afstand Δl), waarbij iedere snede als representatief voor een lengtegebied Δl wordt aanzien. Van iedere snede i wordt dan de oppervlakte A_x onder het oorspronkelijke deklaagoppervlak berekend (figuur 5.11), zodat het slijtagevolume dan wordt benaderd door:

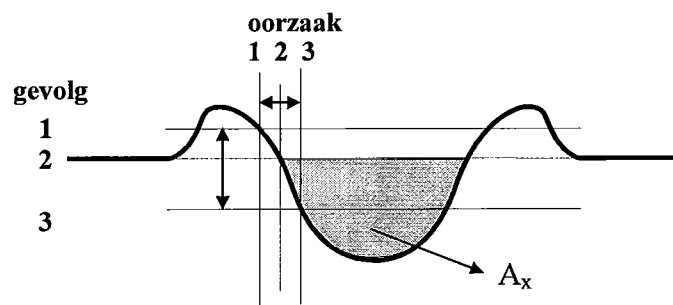
$$S_v = \Delta l \sum_{i=1}^N A_x \quad (5.5)$$

Teneinde de invloed van de contactvoorwaarden te kunnen evalueren en om een vergelijking met andere types van testen mogelijk te maken, wordt de slijtage veelal uitgedrukt als het slijtagevolume per eenheid normaalbelasting L en per eenheid afgelegde weg (specifieke slijtagesnelheid)[92PIK]. Hierbij mogen echter enkel die gedeeltes van het sleetspoor worden beschouwd waarbij het monster en het tegenlichaam met een constante snelheid ten opzichte van elkaar bewegen. Voor een reciprocerende test mogen de uiteinden van het spoor (snelheid = 0) dus niet in rekening worden gebracht. Hiertoe werd formule (5.5) toegepast over een afstand $A_r/2$ (A_r is de amplitude van de reciprocerende slag), centraal gelegen tussen de twee uiteinden. De specifieke slijtagesnelheid wordt dan berekend als:

$$S = \frac{S_v}{LcA_r} \quad (5.6)$$

met c het aantal doorlopen cycli. De afgelegde weg per cyclus (op en af) bedraagt dan $2 \cdot (A_r/2) = A_r$.

Merk op dat de voorgaande procedure een zorgvuldige verwijdering van alle slijtage-residu (*debris*) noodzakelijk maakt teneinde een nauwkeurige meting van de snedenoppervlaktes mogelijk te maken. Slijtage door plastische vervorming kan echter niet worden verwijderd en vormt veelal een extra complicatie bij de afbakening van het slijtagegebied (figuur 5.11). De plastisch vervormde 'wallen' mogen niet bij de berekening van de snede-oppervlakte worden betrokken aangezien zij door het systeem als 'positieve' slijtage (i.e. boven het oorspronkelijk deklaagoppervlak) worden aanzien en zodoende een 'schijnbaar' lagere slijtage als berekeningsresultaat opleveren.



Figuur 5.11: Schematische weergave van de weggesleten snede-oppervlakte A_x (grijze zone, Δl staat loodrecht op A_x) en de plastische ophoping aan de randen van een sleetspoor, waardoor de bepaling van de weggesleten oppervlakte wordt bemoeilijkt (oorzaak en gevolg).

5.4.2. Het systeemconcept in concrete vorm

Zoals in § 3.1.1.3 werd toegelicht, moet de tribologie vanuit het zogenaamde 'systeemconcept' worden benaderd. In het onderstaande wordt de keuze van de systeemparameters voor de hier uitgevoerde testen verduidelijkt.

Voor de bepaling van de wrijving en de slijtage van de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen werd steeds een beroep gedaan op een bolvormig corundum tegenlichaam (ϕ 10 mm), een relatieve vochtigheid (RH) van 50 %, een last L van 5 N, een reciprocerende amplitude A_r van 1000 μm , een frequentie f van 1 Hz en een testduur van 10.000 cycli.

Zoals werd vermeld in § 3.2.5.2, is de keuze voor het corundum tegenlichaam (TL) gebaseerd op de internationale standaarden voor het uitvoeren van slijtagetesten en de sterkere adhesie van twee oppervlakken met identieke samenstelling. Bovendien werd door Dellacorte aangetoond dat, voor Ag en CaF_2 houdende Ni-Cr gebonden Cr_2O_3 lagen, bij kamertemperatuur (KT) de laagste wrijving wordt bekomen met een Inconel TL, terwijl bij 650°C corundum het aangewezen materiaal voor het TL blijkt te zijn [96DEL]. Dit verschil wordt gerelateerd aan de adhesie van de smeermiddelen aan het TL in functie van de temperatuur en de aard van het TL. Vermits tijdens dit doctoraat voornamelijk een analyse van de smering bij hoge temperaturen werd beoogd, ondersteunen deze bevindingen de keuze voor een corundum TL.

De RH van 50% werd arbitrair als referentie voor een 'normale atmosfeer' vooropgesteld. De normaalbelasting van 5N werd bepaald op basis van enkele voorafgaande testen die aantoonde dat een lagere belasting van 2.5N na 10.000 cycli weliswaar voldoende informatie opleverde om een stabiele wrijvingscoëfficiënt voor Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen te kunnen definiëren, maar de bekomen slijtage was onvoldoende om nauwkeurig te worden gekwantificeerd. Een belasting van 7N veroorzaakte een destabilisatie van het bewegingssysteem omwille van een te grote belasting in functie van de gehanteerde frequentie f . Deze diende omwille van een gelijkaardige destabilisatie te worden beperkt, waarbij voor een reciprocerende slag van 1000 μm een maximale f van 1.2 Hz kon worden gehanteerd.

De amplitude van 1000 μm werd bepaald op basis van (BS-)REM en LOM waarnemingen van deklaagsneden parallel met het deklaagoppervlak (bv. figuur 5.8.d). Voor iedere te analyseren deklaag werd met behulp van micrometerschalen de maximale grootte van de smeermiddelgebieden bepaald. Vermits de wrijving en slijtage van het deklaagmateriaal in zijn geheel moest worden bepaald en niet deze van de individuele componenten (i.e. matrix en smeermiddel), werd ervoor geopteerd om de testen uit te voeren met een reciprocerende slag die minimaal tien keer de maximale grootte van de smeermiddelgebieden bestreek. Deze analyse resulteerde in een slag van 1000 μm .

De testduur van 10.000 cycli werd voorgesteld op basis van verkennende testen die aantoonde dat enkele van de te analyseren deklagen bij KT een stabiele wrijving bekwamen na ± 8000 cycli; bij 400°C bedroeg de inlooperperiode ongeveer 2000 cycli. Op basis van deze verkennende testen werden eveneens de in § 5.4.1 vermelde 'meetmomenten' vastgelegd, i.e. na het volgende aantal cycli: 40, 80, 120, 160, 200, 250, 300, 350, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 en verder per stappen van 500 tot en met 10.000 cycli (33 meetmomenten in totaal). De stapgroottes werden gekozen in functie van de vereiste dat zowel de inlooperperiode als de stabiele wrijvingsperiode nauwkeurig in kaart moesten worden gebracht, met de nadruk op het verloop van de wrijvingscoëfficiënt μ bij 400°C.

De oppervlakteruwheid kan in ruime mate bijdragen aan het verloop van μ tijdens de inlooperperiode [92NOG]. Vermits hier vooral een studie van de invloed van de smeermiddelverdeling werd beoogd en het ruwheids effect de betreffende invloed zou kunnen maskeren, was het noodzakelijk om de te testen oppervlakken te schuren en te polijsten. Deze voorbehandeling werd uitgevoerd conform de standaarden voor de metallografische preparatie van thermisch gespoten keramische materialen [94BLA]. Het tijdens het schuren en polijsten van de deklaagsneden waargenomen ‘uitrukken’ van CaF_2 (§ 5.3.3) bleek ook hier op te treden. De dusdanig ontstane reductie van het smeermiddelgehalte C_s^d aan het oppervlak zal een zekere invloed vertonen op de wrijving en de slijtage (cf. § 3.2). Merk op dat hierdoor ook een extra onzekerheid van de *kwantitatieve* meetresultaten ontstaat. De door het uitrukken ontstane onzekerheid met betrekking tot de relatie tussen de tribologische eigenschappen en de smeermiddelverdeling wordt gesuperponeerd op de reeds bestaande onzekerheid met betrekking tot de smeermiddelverdeling zelf (cf. opmeten van C_s^d en M_d in § 5.3.3). Er kan echter redelijkerwijze van worden uitgegaan dat de mate van uitrukken relatief dezelfde is voor alle geanalyseerde Cr_2O_3 - CaF_2 lagen, zodat de meetresultaten alleszins kwalitatief correct kunnen worden geïnterpreteerd.

De tribologische eigenschappen van de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen werden geanalyseerd bij kamertemperatuur en bij $T = 400^\circ\text{C}$ aan het contactvlak. Deze laatste temperatuur werd gekozen op basis van de in § 3.1.5.2 vooropgestelde minimale gebruikstemperatuur van CaF_2 als vast smeermiddel, i.e. 400°C . Alhoewel een maximale temperatuur van ongeveer 500°C kan worden gerealiseerd (§ 5.4.1), werd aangeraden om de temperatuur tot de minimaal vereiste te beperken teneinde een versnelde slijtage van de verwarmingsspoel en de houder van de krachtsensor te vermijden. De temperatuur in het contactvlak werd permanent gecontroleerd met behulp van een thermokoppel dat met een uiteinde aan het substraatoppervlak werd gelast nadat zorgvuldig een gedeelte van de deklaag werd verwijderd. Deze laatste ingreep was noodzakelijk omwille van het gebrek aan elektrische geleiding van de

deklaagmaterialen, hetgeen het puntlassen aan het werkelijke contactvlak onmogelijk maakte. Indien aan het monster voldoende tijd wordt gegund om thermisch te stabiliseren, kan echter worden verondersteld dat de temperatuur aan het werkelijk contactvlak en het deklaag-substraat grensvlak quasi identiek zijn.

Voor het opmeten van de slijtage werd een beroep gedaan op de in tabel 5.8 vermelde instellingen voor de Rodenstock-laserprofilometer. Deze parameters hebben o.a. betrekking op de in § 5.4.1 vermelde simulatie van de geometrie van naalden voor contactprofilometrie en de resolutie en de nauwkeurigheid van de meting.

gemeten xy gebied:	2 x 2 mm ²
snelheid x:	40 mm/min.
resolutie x:	2000 punten
snelheid y:	400 mm/min
resolutie y:	100 x-scans
bereik z bij KT:	30 μm .
bereik z bij 400°C :	300 μm .
penfilter (<i>stylus filter</i>):	25 μm .
golffilter (<i>wave filter</i>):	0.1200 mm.

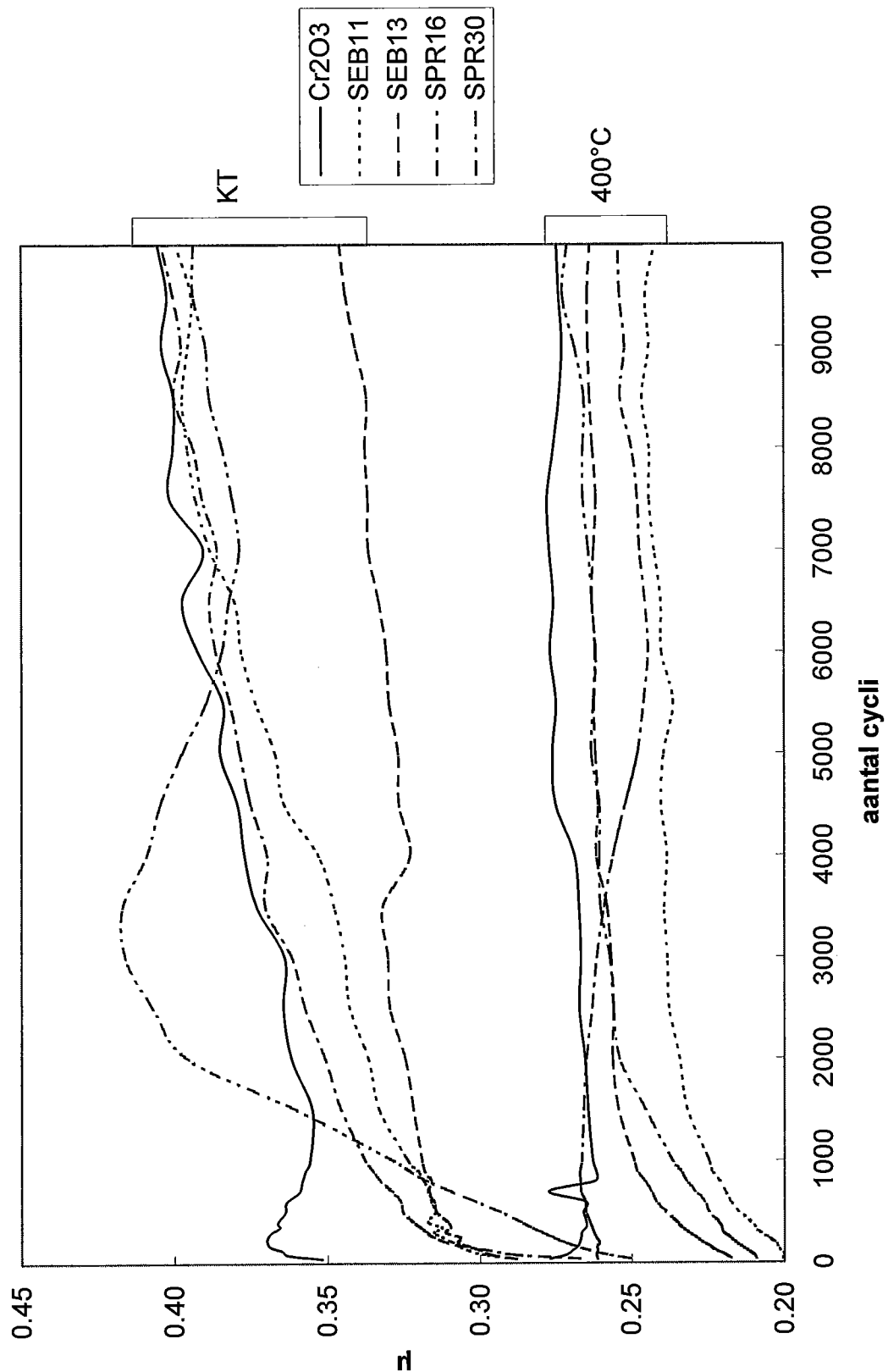
Tabel 5.8: Constante parameters van de Rodenstock-laserprofilometer bij het opmeten van de Cr_2O_3 - CaF_2 sleetsporen (x is loodrecht op en y volgens de slijtagebeweging, z staat loodrecht op de deklaag).

5.4.3. De tribologische eigenschappen op een rijtje

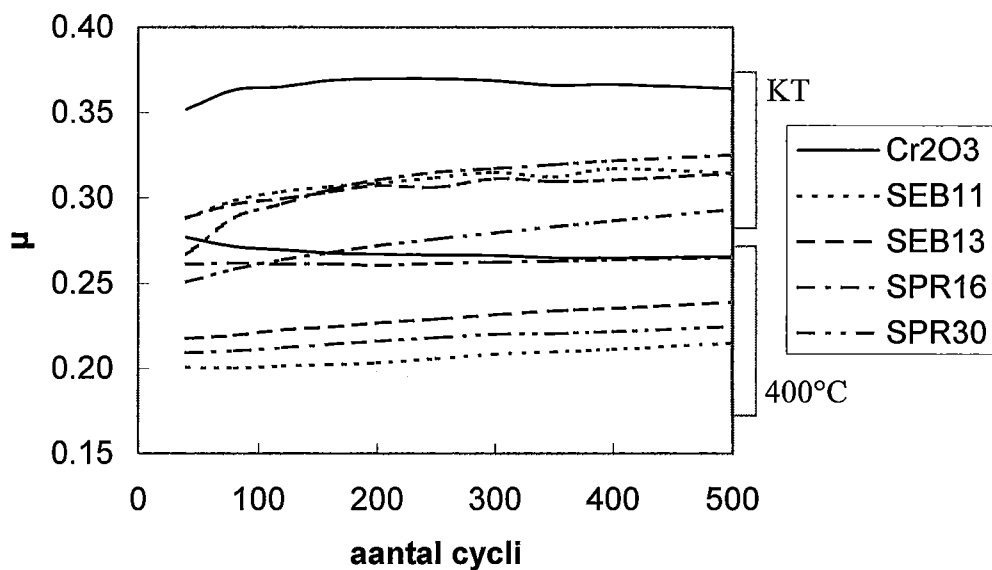
Het verloop van de gemiddelde wrijvingscoëfficiënt (μ) van de geteste Cr_2O_3 en $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ lagen (cf. tabel 5.7 in § 5.3.4.2 voor de cording) en een detail voor de eerste 500 cycli worden respectievelijk weergegeven in figuren 5.12 en 5.13. Op SPR30 bij 400°C na, werden alle curven berekend op basis van drie testen met dezelfde systeemparemeters op drie willekeurig gekozen plaatsen op het deklaagoppervlak. Voor SPR30 bij 400°C werden slechts twee testen uitgevoerd; een derde en vierde test dienden hier omwille van technische complicaties te worden onderbroken. Deze complicaties waren echter niet te wijten aan de laag of de wrijving op zich (bv. inhomogeniteit of onverwachte adhesie aan het tegenlichaam), zodat de bekomen resultaten voor de twee eerste testen als betrouwbaar gelden. Voor ieder 'meetmoment' werd de positie van μ berekend als het gemiddelde van de drie (twee) metingen, waarna de curven automatisch werden gefit door het dataverwerkingsprogramma (Excel). Ter verduidelijking worden in appendix II deze gemiddeldes en de respectievelijke standaarddeviaties s_d weergegeven voor alle 'meetmomenten'. Teneinde de discussie te vergemakkelijken worden in tabel 5.9 deze waarden herhaald voor respectievelijk het eerste (40 cycli, $\mu_{s(\text{tart})}$) en het laatste meetmoment (10.000 cycli, $\mu_{e(\text{inde})}$). De waardes overeenkomend met het laatste meetmoment worden voor de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ lagen als representatief voor het stabiele wrijvingsniveau aanzien (cf. appendix II). Deze stabilisatie treedt voor de CaF_2 houdende lagen op na 7000 à 8000 cycli bij KT en na 3000 à 5000 cycli bij 400°C; de zuivere Cr_2O_3 laag kent bij kamertemperatuur een continu stijgend verloop van μ , terwijl deze bij 400°C stabiliseert na ± 4500 cycli.

De voormelde waarneming in verband met het aantal cycli dat vereist is om een stabiel wrijvingsniveau te bereiken, vormt een eerst opmerkelijke invloed van de temperatuur. Deze invloed uit zich echter vooral in een daling van de stabiele wrijvingscoëfficiënt bij toename van de temperatuur. Daar waar bij 25°C na 10.000 cycli een (stabiel) wrijvingsniveau van ongeveer 0.4 werd bekomen, valt μ voor alle lagen terug tot ongeveer 0.25 bij 400°C. Alhoewel de terugval op het eerste zicht onafhankelijk blijkt te zijn van de smeermiddelconcentratie C_s^d , laat een vergelijking van de standaarddeviaties toch toe om enig onderscheid te maken. Bij kamertemperatuur zijn alle lagen binnen de *gem.* $\pm s_d$ waardes van de zuivere Cr_2O_3 laag gelegen. Er kan dus geen significant verschil in wrijving tussen de CaF_2 houdende lagen en het zuivere Cr_2O_3 worden waargenomen (Dus ook niet voor SEB13, alhoewel figuur 5.12 bij 25°C een significant verschil laat vermoeden). *Bij kamertemperatuur wordt geen zelfsmearing bekomen.* De μ van zuiver Cr_2O_3 vertoont een sterk schommelend en niet stabiliserend gedrag, terwijl de CaF_2 houdende lagen initieel een sterke stijging van μ met een daaropvolgende stabilisatie vanaf ± 8000 cycli vertonen. Ondanks een niet significant verschil in μ na 10.000 cycli, duidt het globale verloop in functie van het aantal cycli er dus op dat bij langdurige testen toch een significant verschil ten voordele van de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ lagen zou kunnen ontstaan. Dit werd echter niet verder geanalyseerd.

Bij 400°C en na 10.000 cycli vertoont SPR30 geen significant verschil met zuiver Cr_2O_3 , terwijl SEB13 balanceert op de grens van significantie. Lagen SEB11 en SPR16 vertonen echter wel een significant lagere waarde van μ en vormen een eerste experimenteel bewijs van *zelfsmearing* bij plasmagespoten $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ deklagen. Het verschil met de zuivere Cr_2O_3 laag is echter te gering om reeds van een technologisch voordeel te kunnen spreken.



Figuur 5.12: De wrijvingscoëfficiënt in functie van het aantal cycli voor de Cr_2O_3 en $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ deklagen getest met de systeemparameters vermeld in tabel 5.9: volledig overzicht (KT: kamertemperatuur).



Figuur 5.13: De wrijvingscoëfficiënt in functie van het aantal cycli voor de Cr_2O_3 en $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ deklagen getest met de systeemparameters vermeld in tabel 5.9: de eerste 500 cycli (KT: kamertemperatuur).

constante parameters										
amplitude A_r : 1000 μm					tegenlichaam: corundum ϕ 10 mm					
frequentie f : 1 Hz					normaalbelasting L : 5N					
testduur: 10.000 cycli					RH: 50%					
temperatuur T: kamertemperatuur KT ($\pm 23^\circ\text{C}$) en 400°C										
laag	Cr_2O_3		SEB11		SEB13		SPR16		SPR30	
	<i>gem.</i>	s_d	<i>gem.</i>	s_d	<i>gem.</i>	s_d	<i>gem.</i>	s_d	<i>gem.</i>	s_d
C_s^d	0	vol. %	11.5	1.2	13.7	3.0	15.6	2.9	30.4	5.2
M_d	/	/	0.90	/	0.88	/	0.81	/	0.85	/
μ_{KTs}	0.352	0.018	0.288	0.019	0.288	0.026	0.267	0.033	0.251	0.033
μ_{KTe}	0.405	0.062	0.399	0.021	0.346	0.004	0.404	0.006	0.394	0.018
μ_{400s}	0.277	0.013	0.201	0.007	0.218	0.009	0.261	0.079	0.209	0.014
μ_{400e}	0.274	0.008	0.242	0.010	0.263	0.010	0.254	0.006	0.271	0.016

Tabel 5.9: Overzicht van de systeemparameters en enkele deklaageigenschappen voor de wrijving- en slijtagetesten uitgevoerd op het $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ systeem (gem.: gemiddelde, s_d : standaarddeviatie, C_s^d : smeermiddelgehalte, M_d : mate van smeermiddeldistributie, μ_{KTs} : wrijvingscoëfficiënt μ bij KT en 40 cycli, μ_{KTe} : μ bij KT en 10.000 cycli, μ_{400s} : μ bij 400°C en 40 cycli, μ_{400e} : μ bij 400°C en 10.000 cycli, de codes voor de lagen worden verklaard in § 5.3.4.2).

Tijdens de aanzet van de testen (figuur 5.13) kan worden opgemerkt dat de Cr_2O_3 lagen bij beide temperaturen een significant hogere waarde vertonen dan de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen, behalve voor SPR16 die bij 400°C de waarde voor zuiver Cr_2O_3 benadert. Ook dit geldt als een indicatie voor het zelfsmurende karakter van de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen, maar deze tendens kan zich blijkbaar enkel langdurig verderzetten voor laag SEB11 bij 400°C , terwijl laag SPR16 bij identieke testvoorwaarden ongeveer 5000 cycli nodig heeft om tot significante zelfsmering te komen.

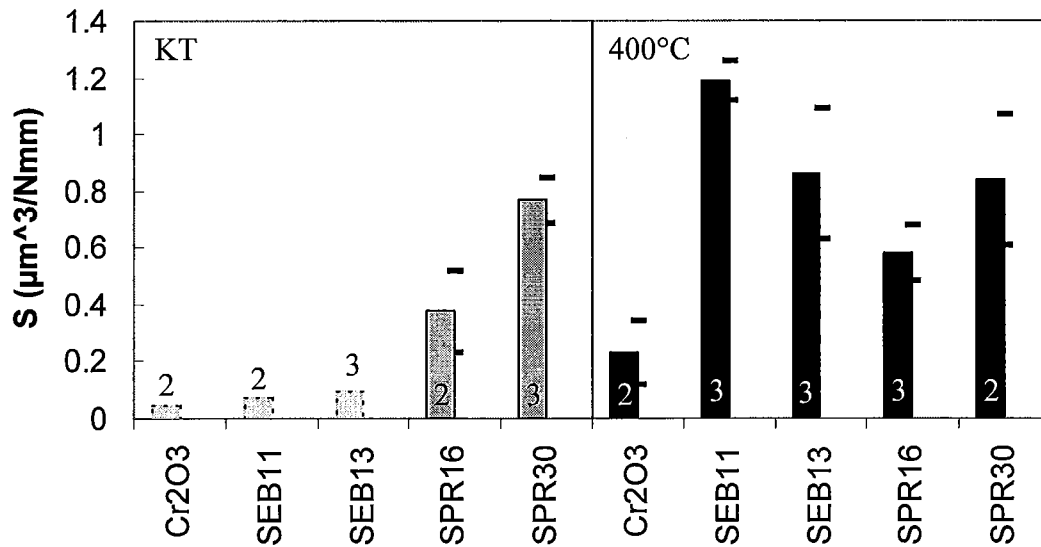
Bij een studie van de evolutie van de standaarddeviaties op μ in functie van het aantal cycli (zie appendix II voor een algemeen overzicht) vallen bij kamertemperatuur vooral de lage waarden voor SEB13 en SPR16 op. Bij 400°C worden zeer lage waarden bekomen voor SEB11 en SEB13, terwijl voor de andere lagen tijdens de inlooperperiode hogere waarden worden bekomen met een dalende tendens naarmate de testtijd vordert. SPR16 springt hierbij volledig uit de band en vertoont tot ongeveer 4000 cycli s_d waarden die tot een factor 10 hoger liggen dan deze van de andere lagen.

De slijtage van de hier bestudeerde Cr_2O_3 en Cr_2O_3 - CaF_2 lagen wordt weergegeven in figuur 5.14. De slijtage wordt overeenkomstig vergelijking 5.6 uitgedrukt in termen van de specifieke slijtagesnelheid S (10.000 cycli over het centraal gedeelte van het sleetspoor over een afstand $A_r/2$). Voor iedere laag werd een aantal sporen opgemeten overeenkomstig het in de balkjes vermelde cijfer, waarna voor iedere laag-temperatuur combinatie het gemiddelde en de standaarddeviatie werd bepaald. Voor zuiver Cr_2O_3 en SPR16 bij KT en zuiver Cr_2O_3 bij 400°C konden slechts 2 sporen worden opgemeten. Bij de andere sporen maakte de nabijheid van impactkraters^(5,6) een nauwkeurige bepaling van de snede-oppervlaktes onmogelijk (figuur 5.11). Voor laag SPR30 werden bij 400°C slechts 2 wrijvings- en slijtagetesten uitgevoerd (cf. wrijving). De andere resultaten werden berekend op basis van de 3 sporen die na de wrijvingstesten werden bekomen.

Voor deklagen Cr_2O_3 , SEB11 en SEB13 kon bij KT het slijtagevolume niet worden opgemeten (stippellijnen). De opgemeten snedes vertoonden ter hoogte van het sleetspoor een te gering profielverschil om een betrouwbare meting ten opzichte van het oorspronkelijk deklaagoppervlak te bekomen (cf. figuur 5.11). Op basis van een kwalitatieve vergelijking van de beelden kon wel worden gesteld dat bij KT de slijtage toeneemt bij een toenemend CaF_2 gehalte. De zuivere Cr_2O_3 laag vertoont bij KT dus de laagste slijtage. Wat betreft de onderlinge verhoudingen tussen de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen bij KT kan tenslotte met zekerheid worden gesteld dat het verschil tussen de drie niet-kwantificeerbare lagen geringer is dan de sprong tussen SEB13 en SPR16.

Wat betreft de slijtage bij 400°C valt ook hier onmiddellijk de veel lagere slijtage van de zuivere Cr_2O_3 laag op. Deze superioriteit doet het nut van zelfsmering door incorporatie van CaF_2 deeltjes betwijfelen, ondanks dat in het voorgaande zelfsmering bij SEB11 en SPR16 werd waargenomen. Er zijn echter wel enkele indicaties om aan te nemen dat een verdergezet onderzoek toch vruchten kan afwerpen. Zo vertoont SPR16 bij 400°C niet enkel een verlaagde wrijving ten opzichte van zuiver Cr_2O_3 , maar vertoont het in verhouding tot de andere Cr_2O_3 - CaF_2 lagen de laagste slijtage en

^(5,6) De testapparatuur (figuur 5.10) vereist nog een manuele nadering en plaatsing van het tegenlichaam (TL). Zelfs bij uiterst voorzichtige behandeling ontstaat hierdoor een onzekerheidsfactor omwille van 'impact' die bij het neerzetten kan optreden en waardoor reeds een ongewenste beschadiging aan het oorspronkelijk contactoppervlak kan optreden.



Figuur 5.14: Gemiddelde (balkjes) en spreiding (streepjes: gem.±stdev.) van de slijtagemetingen op de Cr_2O_3 en $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ deklagen, overeenkomstig de systeemp parameters vermeld in tabel 5.9. Het getal bij de balkjes geeft het aantal metingen per parametercombinatie aan (KT: kamertemperatuur).

de laagste spreiding op de slijtage, een spreiding die nota bene lager is dan deze van de zuivere Cr_2O_3 laag. Vermits de andere testparameters identiek waren, kunnen deze waarnemingen enkel worden veroorzaakt door verschillen in de eigenschappen van de deklagen zelf. De parameters die de smeermiddelverdeling bepalen (C_s^d , M_d , grootte van de smeermiddelgebieden), de verhouding van de mechanische eigenschappen van de samenstellende fasen, interacties tussen de fasen, de mate van lamellaire uitspreiding enz. zullen in meerdere of mindere mate het gedrag van de deklagen beïnvloeden. Zo zal bv. in § 5.4.5 worden aangetoond dat de slijtage van de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ lagen qua smeermiddelverdeling veeleer door C_s^d dan door M_d wordt gecontroleerd. Door in te spelen op de verschillende deklaagvariabelen moet het dus mogelijk zijn om de door SPR16 ingezette tendens naar een verlaagde wijving ten opzichte van zuiver Cr_2O_3 en een geringere slijtage ten opzichte van de andere $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ lagen in de gunstige richting verder te zetten. Via een doorgedreven optimalisatie wordt het hierbij misschien ook mogelijk om een verlaagde slijtage ten opzichte van zuiver Cr_2O_3 te bekomen. De onderstaande discussie zal toelaten om die deklaagparameters te destilleren die een significante rol bij verdere onderzoeksdaden dienen te vervullen en waarvan een gerichte aanpassing alsnog tot het ultieme doel zou kunnen leiden: de creatie van ‘plasmagespoten zelfsmerende $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ deklagen’.

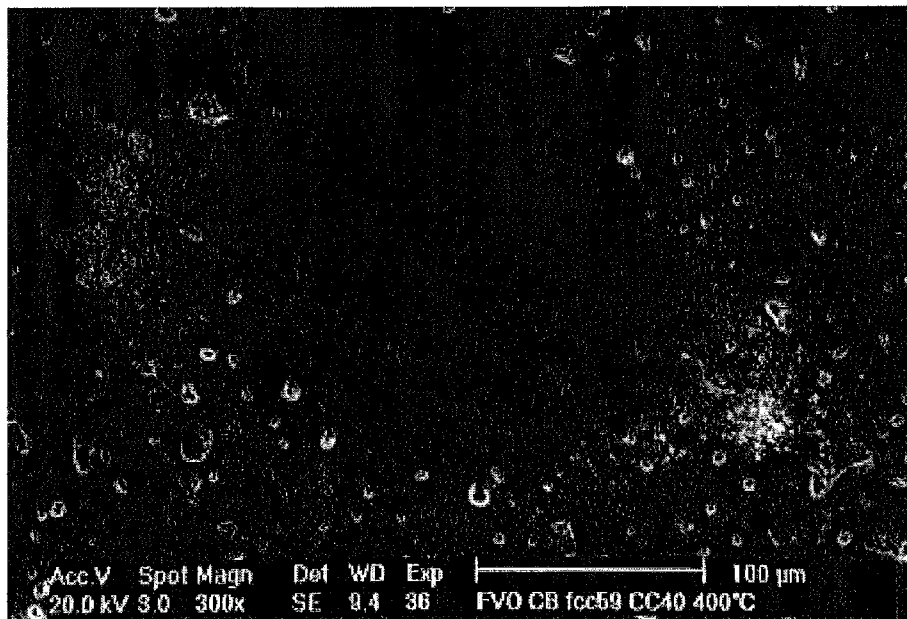
In het voorgaande werd enkel gesproken van de slijtage van de deklaag zelf. In een tribologisch systeem is het gedrag van de tweede partner in het wrijvingskoppel, i.e. het tegenlichaam (TL), van evenzeer belang. Het gedrag van het totale tribologische systeem zal in ruime mate worden bepaald door de aard en de eigenschappen van het TL: adhesieve overdracht van materiaal van de laag naar het TL of omgekeerd, slijtage van het TL en de al dan niet gunstige invloed van de overeenkomstige slijtagedeeltjes op wrijving en slijtage, chemische interactie tussen het TL en de deklaag enz. zijn slechts enkele verschijnselen die het tribologisch proces in ruime mate kunnen beïnvloeden. Voor dit doctoraat werd echter geen kwantificatie van de slijtage van het

TL doorgevoerd. De slijtage van en de adhesieve materiaaltransfer naar het TL werden enkel geanalyseerd met behulp van REM en EDS. De resultaten van deze analyse worden o.a. besproken in een volgende paragraaf, waar dieper wordt ingegaan op de morfolgie en de aard van de door slijtage ontstane sporen.

5.4.4. Een tribochemische reactie als kink in de kabel

De mechanismen die op microscopische schaal de geobserveerde wrijving en slijtage van plasmagespoten Cr_2O_3 - CaF_2 lagen kunnen helpen verklaren, worden hier ontrafeld en nauwkeurig geanalyseerd.

Het tegenlichaam. Wat betreft de tegenlichamen wordt voor de testen bij kamertemperatuur geen materiaaltransfer of slijtage waargenomen. Voor de testen bij 400°C wordt een typisch uitzicht van de materiaaltransfer naar en de slijtage van het TL weergegeven in figuur 5.15. In het midden van de contactzone worden via EDS analyses enkel Al en O (Al_2O_3) teruggevonden, terwijl aan de randen een adhesie van Cr, O, Ca en F houdende deeltjes met submicron afmetingen wordt teruggevonden. De verhouding tussen de elementen en de aard van de aanwezige verbindingen kon niet worden achterhaald. Voor de zuivere Cr_2O_3 lagen werden enkel Cr en O als samenstellende elementen van de slijtagedeeltjes teruggevonden. De slijtagedeeltjes situeren zich typisch aan de uiteinden van de contactzone in de bewegingsrichting en worden via fysische krachten (Van der Waals, elektrostatisch, ...) aan het TL gebonden [90AJA]. Door een wisselwerking tussen deze fysische krachten en de door de beweging geïnduceerde wrijvingskrachten ontstaat een permanente uitwisseling van slijtagedeeltjes tussen de deklaag en het TL. Wat betreft de slijtage van het TL laat figuur 5.15 uitschijnen dat in het centrum van de contactzone het TL een vervlakking en dus slijtage heeft ondergaan. Dit wordt bevestigd door de aanwezigheid van Al en O houdende deeltjes in het slijtageresidu op de sleetsporen



Figuur 5.15: REM beeld van de contactzone op het tegenlichaam na een wrijvings- en slijtagetest van laag SEB13 bij 400°C . Het centrum van de contactzone bestaat volgens EDS analyses uit Al en O, terwijl de submicron deeltjes aan de randen Cr, O, Ca en F houdend zijn.

(Het residu werd met behulp van koolstofplakkers van enkele sleetsporen afgenomen en geanalyseerd via REM-EDS). Anderzijds wijst de verwachte uitspreiding van CaF_2 erop dat zich via adhesie een zeer dunne smeermiddelfilm in de contactzone kan vormen (transferglijden), waardoor dan een 'schijn van' vervlakking kan ontstaan. Deze filmvorming is niet noodzakelijk in tegenspraak met de optredende slijtage van het TL. De penetratiediepte van de elektronenbundel bij REM laat echter niet toe om dergelijke zeer dunne transferlagen te onderscheiden. Enkel oppervlaktegevoelige technieken, zoals Auger elektronenspectroscopie (AES), zouden hierover duidelijkheid kunnen bieden. Nauwkeurige analyse van de sleetsporen in de lagen toonde echter aan dat dit waarschijnlijk een overbodige analyse zou zijn.

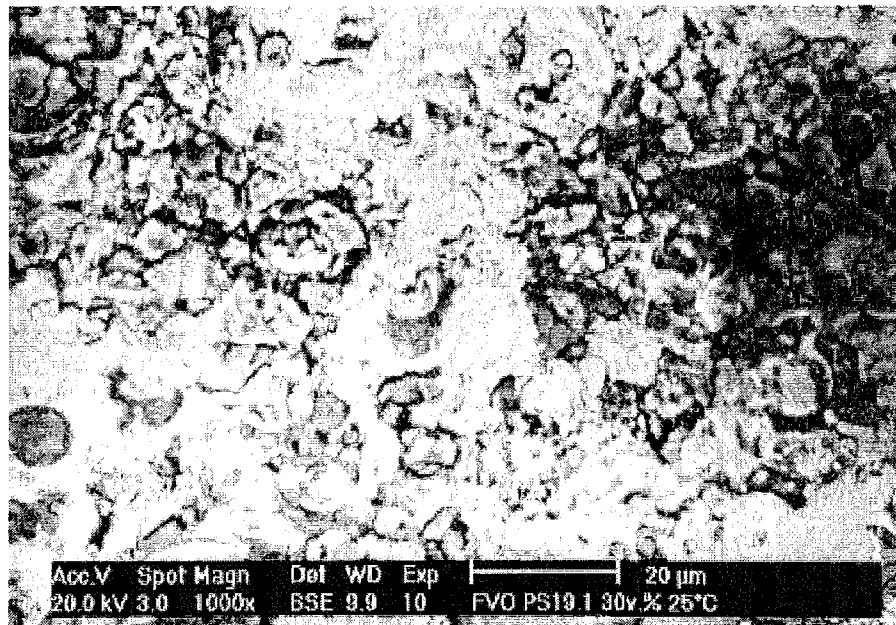
De sleetsporen. De sleetsporen werden geanalyseerd met behulp van LOM, (BS-) REM, EDS, AES en Röntgen foto-elektron spectroscopie (XPS)^(5.7). Typische BS-REM beelden van de sleetsporen worden weergegeven in figuur 5.16, respectievelijk voor een test uitgevoerd op kamertemperatuur (a) en bij 400°C (b). Aangezien werd verwacht dat het al dan niet uitspreiden van het CaF_2 de wrijving zou bepalen (cf. § 3.2), werd via XPS en AES op zoek gegaan naar een volledig of deels uitgespreide CaF_2 film in de sleetsporen. Als referentie werden eveneens enkele analyses van het oorspronkelijke gepolijste deklaagoppervlak uitgevoerd, waarbij duidelijk de Cr_2O_3 (Cr en O) en de CaF_2 (Ca en F) gebieden werden onderscheiden.

bij kamertemperatuur. Wat betreft de sporen bekomen via testen op kamertemperatuur werden via XPS zowel in als buiten het spoor Cr, O, Ca en F teruggevonden. AES puntanalyses tonen aan dat het Ca en F (CaF_2) samen voorkomen in eilanden die in een Cr en O houdende (Cr_2O_3) matrix verdeeld zitten. Dit duidt aan dat het CaF_2 geen noemenswaardige uitspreiding in het sleetspoor heeft ondergaan. De Cr_2O_3 - CaF_2 verdeling in het sleetspoor weerspiegelt met andere woorden deze van de deklaag op zich. Deze waarnemingen zijn volledig in overeenkomst met het in § 3.1.5.2 besproken smeringsgedrag van CaF_2 in functie van de temperatuur en met de waarneming dat een beperkte additie van CaF_2 bij kamertemperatuur geen significante wijziging inhoudt ten opzichte van de stabiele wrijvingscoëfficiënt van Cr_2O_3 (§ 5.4.3.1). Zoals werd vermeld in § 3.1.1.2, smeren vaste smeermiddelen onder normale belastingsvoorwaarden via een combinatie van viskeuze vloeï en transferglijden, maar niet via grensvlakglijden (figuur 3.1). Het gebrek van adhesie aan het TL voor de testen op kamertemperatuur wijst dus op een inadequate smering. Dit wordt bevestigd door het verbrokkeld uitzicht van het sleetspoor. De hogere wrijving induceert hogere tangentiële krachten in het contactvlak, met een verhoogde kans op scheurvorming aan de deklaagoppervlakte tot gevolg. De morfologie van het sleetspoor geeft aan dat de slijtage o.a. optreedt door breuk van de korrelgrenzen, hoofdzakelijk aan de Cr_2O_3 - CaF_2 grensvlakken en ter hoogte van bij het plasmaspuiten slecht gesmolten Cr_2O_3 deeltjes. De morfologie van de afgesleten deeltjes (debris) laat echter niet toe om de aard van de slijtage van de individuele componenten te specificeren. Zowel inter- als intralamelle breuk behoren tot de mogelijkheden.

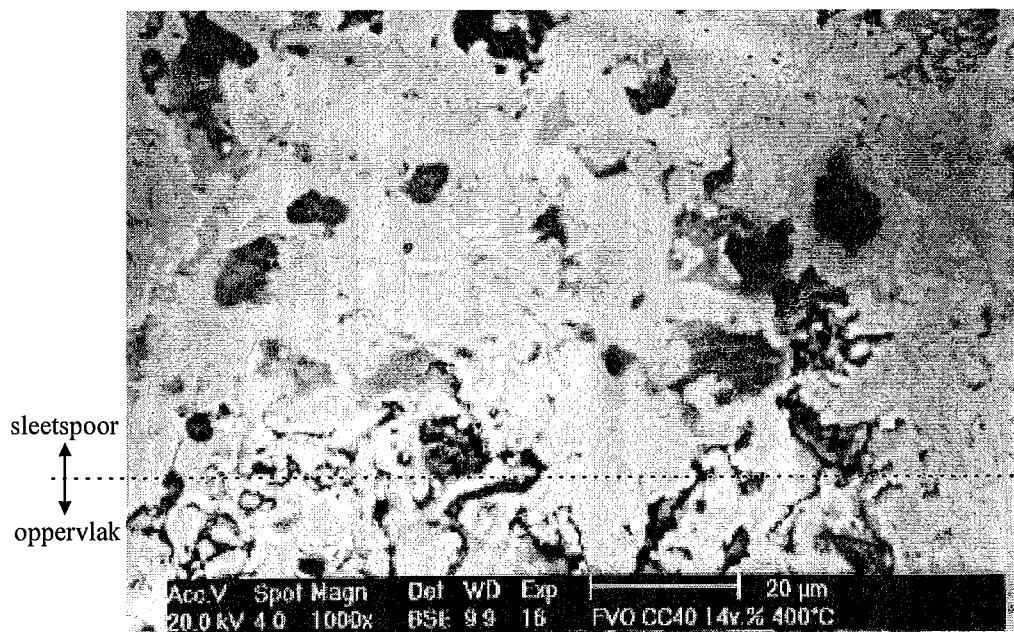
Wat betreft de zuivere Cr_2O_3 laag wordt voor de testen op kamertemperatuur een voor oxides klassiek slijtage-mechanisme teruggevonden, i.e. scheurinitiatie en -propagatie loodrecht op de bewegingsrichting en de deklaag, evenals het afbreken van schilfers

^(5.7) In de XPS en AES analyses wordt, onafhankelijk van de analyse, steeds C teruggevonden. Dit is een toestel of methode afhankelijk probleem en kan dus geenszins aan het bestudeerde materiaal worden toegeschreven. Vermits er geen aanwijzingen zijn dat C in de tijdens dit doctoraat bestudeerde systemen aanwezig is, wordt tijdens de betreffende discussies abstractie gemaakt van deze C detectie.

onder invloed van afschuifspanningen die zich in de eerste oppervlaktelagen ontwikkelen ('*sub-surface stress*'). Het ontbreken van interlamelle breuk wijst op een sterke cohesie van de zuivere Cr_2O_3 deklaag. De in § 5.3.2 geoptimaliseerde parameters voor het plasmaspuiten van Cr_2O_3 poeder G blijken dus zelfs zodanig correct te zijn dat de eigenschappen van de plasmagespotten laag deze van klassiek gesinterde oxides benaderen (zie [90AJA]).



(a)



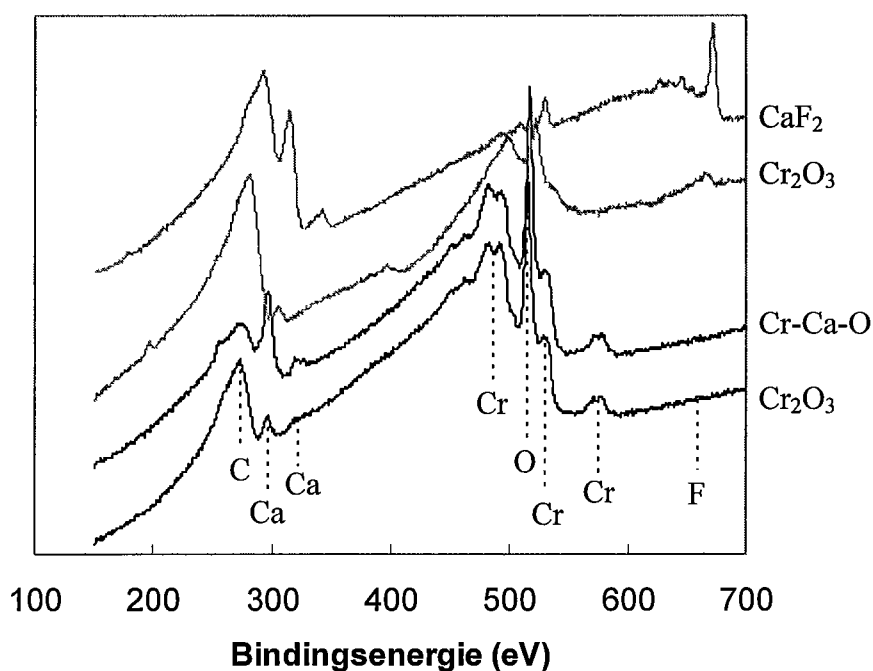
(b)

Figuur 5.16: Typische BS-REM beelden van de sleetsporen in Cr_2O_3 - CaF_2 lagen, respectievelijk voor een test uitgevoerd op kamertemperatuur (a) en voor een test uitgevoerd bij 400°C (b). In (a) vertegenwoordigt de witte fase het Cr_2O_3 , de grijze het CaF_2 en de zwarte de poriën. In (b) geldt waarschijnlijk hetzelfde, met dit verschil dat aan het oppervlak van de grijze gebieden in het sleetspoor vermoedelijk een fasentransformatie van CaF_2 naar een Cr-Ca-O verbinding is opgetreden (zie tekst).

bij 400°C. Voor de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ lagen getest bij 400°C wordt de verwachte uitspreiding van CaF_2 in het sleetspoor niet waargenomen. Daar waar in voorkomend geval een quasi gesloten laag van CaF_2 in het sleetspoor zou moeten voorkomen (grijze fase in BS beelden), wordt een mengeling van grijze en witte gebieden op de BS-REM beelden teruggevonden (figuur 5.16). Bovendien tonen de AES puntanalyses aan dat, in tegenstelling met de testen bij kamertemperatuur, in de grijze gebieden Ca, Cr en O worden teruggevonden, maar geen F (figuur 5.17). Dit wordt bevestigd door XPS analyses die in de sleetsporen enkel de aanwezigheid van Cr, Ca en O aanduiden. Nochtans geven de samenstelling van de slijtagedeeltjes op het TL en EDS analyses van de grijze gebieden aan dat er wel degelijk F aanwezig zou zijn. Bij wrijvingstesten op 400°C treedt er dus blijkbaar een tribochemische omzetting op van het CaF_2 'aan de oppervlakte' naar een Cr-Ca-O verbinding (vanaf hier aangeduid als $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$). Op basis van de beschikbare informatie is het echter onmogelijk om de exacte bindingsconfiguratie te achterhalen. Deze omzetting wordt geïnduceerd door de temperatuur, die omwille van de wrijvingswarmte in het contactpunt boven de geïnduceerde 400°C kan uitstijgen. De contactdruk kan dit eventueel versterken. Een dergelijke tribochemische omzetting van CaF_2 werd tot op heden niet door andere onderzoekers gerapporteerd en vormt een afwijking op de veronderstelde compatibiliteit van de basismaterialen (cf. § 5.1). Tot nu toe werd er blijkbaar van uitgegaan dat de goede smering van CaF_2 bij hoge temperaturen enkel en alleen te wijten is aan het in § 3.1.5.2 beschreven gedrag van de glijdingsvlakken in functie van de temperatuur. De voorgaande bevindingen stellen deze klassieke theorieën in vraag en geven aan dat het CaF_2 eveneens kan optreden als een chemisch actief vast smeermiddel (cf. § 3.1.3). Gezien het gebrek aan uitspreiding en de morfologie van de sleetsporen bij 400°C, wordt verwacht dat $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$ geen vast smeermiddel is, maar een klassieke keramische verbinding met hoge hardheid. De wrijving en de slijtage zullen dus worden gecontroleerd door de parameters die de wrijving van normale keramische materialen bepalen, i.e. de hardheid van de componenten van de wrijvingspartners, hun breuktaaiheid, de verhouding en de onderlinge interactie van de componenten en de al dan niet gunstige invloed van hun slijtageresidu op het wrijvingsproces (rol van het zgn. 'derde lichaam')(zie o.a. § 3.1.3 en [92GLA, 90AJA, 89WAN]).

De voorgaande bevindingen impliceren dat de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ lagen bij 400°C nog *wel* voldoen *aan de letter* van de definitie van zelfsmurende materialen (cf. § 1.1), maar *niet meer aan de geest* van hun ontwikkeling, i.e. de permanente aanvoer van vast smeermiddel naar het 'door het smeermiddel' te smeren oppervlak (§ 1.1, § 3.2). Dit belet echter niet dat een verdergezet onderzoek van de wrijving en slijtage van $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ lagen interessante resultaten kan opleveren. De verlaging van de wrijving voor bepaalde lagen kan, alhoewel gering, niet worden genegeerd. In deze zin kan een analyse van de parameters die de mate van deze reductie beïnvloeden waardevolle informatie opleveren voor onderzoekers die met gelijkaardige tribochemische verschijnselen (zullen) worden geconfronteerd. De onderstaande discussie beperkt zich tot een verdere bespreking van de sleetspoormorfologie en de invloed van de smeermiddelverdeling en de temperatuur op wrijving en slijtage.

Wat betreft de morfologie van de sleetsporen is het opvallend dat de bij kamertemperatuur waargenomen scheurinitiatie en -propagatie niet wordt waargenomen voor de testen bij 400°C. De sleetsporen (figuur 5.16.b bovenaan) zijn, in tegenstelling met het oorspronkelijk gepolijst deklaagoppervlak (figuur 5.16.b onderaan), quasi volledig gesloten en vertonen bij visuele macroscopische waarneming een egaal



Figuur 5.17: AES analyses van het oorspronkelijk gepolijst oppervlak (CaF_2 en Cr_2O_3 bovenaan) en van een sleetspoor (Cr-Ca-O en Cr_2O_3 onderaan) in een $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ laag getest bij 400°C . In het sleetspoor wordt geen F meer teruggevonden. De verschuivingen (shifts) bij de metingen van het oorspronkelijk oppervlak zijn te wijten aan elektrostatische oplading veroorzaakt door een slechte elektrische geleiding van het oppervlak.

blinkend uiterlijk. Een analoge defectvrije morfologie wordt waargenomen voor de zuivere Cr_2O_3 lagen getest bij 400°C . Dit hangt waarschijnlijk samen met het gecombineerd effect van een temperatuur geïnduceerde verhoging van de taaiheid (vertraging van scheurinitiatie en -propagatie) en een zogenaamd ‘polijst-effect’ dat reeds eerder werd waargenomen voor zuivere Cr_2O_3 lagen getest bij 400°C en waarbij eveneens een reductie van de wrijving tot 0.25 werd waargenomen [90WAN]. Dit polijst-effect zou erin bestaan dat zeer fijne slijtagedeeltes als een polijstmiddel het oppervlak bewerken, waardoor een hard, glad en dus wrijving reducerend oppervlak wordt bekomen (cf. § 5.4.3). Omwille van de overheersing van Cr_2O_3 in de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ lagen en de vermoede keramische aard van $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$ zal het totale sleetspoor een gelijkaardige vervlakking en polijsting ondergaan, met de morfologie van figuur 5.16.b tot gevolg. Tegelijkertijd wordt hiermee aangetoond dat de voor het TL besproken vervlakking (cf. figuur 5.15) niet te wijten is aan een ‘schijneffect’ omwille van de vorming van een zeer dunne smeermiddelfilm, maar wel aan het polijsteffect dat niet enkel de vervlakking, maar eveneens het schijnbaar zeer gladde oppervlak van het TL in de contactzone kan verklaren. Dit polijsteffect zou volgens de voormelde referentie slechts optreden boven een niet nader gespecificeerde temperatuur.

De stabilisatie van de wrijvingscoëfficiënt na de inlooperperiode wijst erop dat de gesloten structuur van de sleetsporen bij 400°C hoofdzakelijk wordt gevormd tijdens dit inloopstadium en dat daarna een evenwicht in het polijsten en het uitdrijven van slijtagedeeltes wordt bekomen. Dit heeft belangrijke gevolgen voor de nauwkeurigheid waarmee kwantitatieve verbanden tussen de productieparameters en de tribologische eigenschappen van de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ lagen kunnen worden ingeschat.

De voormelde onzekerheid wat betreft de meting van de CaF_2 concentratie (uitrukken CaF_2 gebieden tijdens schuren en polijsten, § 5.4.2) valt immers weg, waardoor een eenduidiger relatie tussen de diverse parameters kan worden bekomen.

5.4.5. De smeermiddelverdeling op het voorplan

Dankzij de voorgaande analyse van de sleetsporen werd een gedeeltelijk inzicht bekomen in de verschijnselen die aan de geobserveerde tribologische eigenschappen (§ 5.4.3) ten grondslag liggen. In deze paragraaf zal, uitgaande van deze informatie, het gedrag van de Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen worden geanalyseerd in functie van de parameters die de smeermiddelverdeling definiëren (§ 5.3.4.2).

De initiële wrijving. Wanneer de wrijving wordt bestudeerd in functie van het aantal cycli valt in eerste instantie de significant hogere initiële wrijving van Cr_2O_3 ten opzichte van de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen op (cf. § 5.4.3). Enkel laag SPR16 valt bij 400°C binnen de $\text{gem.} \pm s_d$ waarden van zuiver Cr_2O_3 (tabel 5.9). Deze verschillen kunnen enkel te wijten zijn aan de aanwezigheid van het CaF_2 . Bij eenzelfde temperatuur werden de andere systeemp parameters immers constant gehouden en alle lagen werden op identieke wijze voorbehandeld. Ondanks het gebrek aan uitspreiding, veroorzaakt de aanwezigheid van de tweede fase een globale daling van de wrijving. Zodra echter de slijtage wordt geïnitieerd, zullen de slijtagedeeltes (*debris*) als derde lichaam mee het smeringsgedrag gaan bepalen. Afhankelijk van hun invloed wordt een gunstige dan wel nadelige evolutie bekomen.

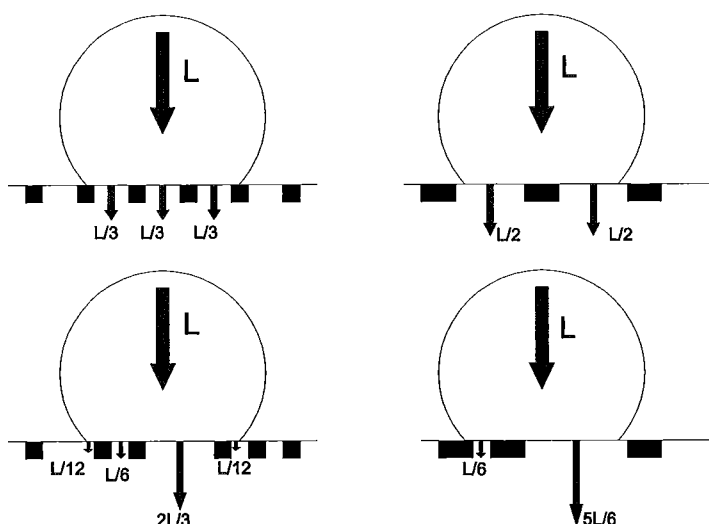
Wrijving bij kamertemperatuur. Wat betreft de stabiele wrijving bij kamertemperatuur (KT) kan het niet significant verschil tussen de Cr_2O_3 en de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen worden verklaard op basis van de in § 3.2.3 besproken kratervorming en -opvulling (figuur 3.14). Omwille van de zachtheid van het CaF_2 in vergelijking met het Cr_2O_3 , wordt het CaF_2 preferentieel weggesleten. De hierdoor ontstane kraters worden geheel of gedeeltelijk opgevuld met slijtagedeeltes. Het tegenlichaam zal dus in contact komen met een oppervlak dat een ten opzichte van de bulk gereduceerde CaF_2 concentratie bezit. De toestand van het zuivere Cr_2O_3 wordt hierdoor beter benaderd, hetgeen het niet-significante verschil in wrijving kan verklaren. Voor de zuivere Cr_2O_3 laag wordt echter geen stabilisatie van de wrijvingscoëfficiënt μ waargenomen, terwijl voor de CaF_2 houdende lagen een stabilisatie na 7000 à 8000 cycli wordt bekomen (§ 5.4.3). Dit verschil kan worden verklaard op basis van de reeds eerder vermelde studie van Maerky in verband met het vervormingsgedrag van CaF_2 bij kamertemperatuur (§ 3.1.5.2) [97MAE]. Bij de studie van door plastische vervorming geïnduceerde oppervlaktevermoeiing van CaF_2 éénkristallen in een normale atmosferische omgeving, kwam hij tot de conclusie dat een afschuifspanning (*resolved shear stress*) van 17 ± 1 MPa vereist is om na een klein aantal cycli (≤ 100) dislocatiebeweging te initiëren. Na een groot aantal cycli ($\geq 10^5$) was er echter slechts een afschuifspanning van 7 ± 1 Mpa vereist om de dislocatiebeweging te onderhouden^(5.8). Vertaald naar de hier bestudeerde Cr_2O_3 - CaF_2 lagen betekent dit dat bij een stijgend aantal cycli de daling van de afschuifspanning van het CaF_2 de toenemende wrijving vanwege het Cr_2O_3 compenseert. Een stabilisatie van de globale

^(5.8) Maerky geeft geen reden aan voor het geobserveerde gedrag van de afschuifspanning van CaF_2 . Eén van de mogelijke denkpistes is de reeds in § 3.1.5.2 gemelde invloed van de relatieve vochtigheid op de wrijvingscoëfficiënt van CaF_2 . Testen bij een lage relatieve vochtigheid ($< 10\%$) zouden hierover uitsluitsel kunnen bieden.

wrijvingscoëfficiënt van Cr_2O_3 - CaF_2 lagen is het gevolg. Het CaF_2 gehalte bleek hierbij geen meetbare invloed op de stabilisatie te vertonen.

Wrijving bij 400°C. Voor de testen bij 400°C dient rekening te worden gehouden met de omzetting van CaF_2 in $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$ (§ 5.4.4). De verschillen tussen het wrijvingsgedrag van de verschillende Cr_2O_3 - CaF_2 lagen tijdens de inlooperperiode kan vermoedelijk worden gerelateerd aan de snelheid waarmee deze transitie tijdens de inlooperperiode optreedt. Afhankelijk van de concentratie en de verdeling van het CaF_2 moet dus een verschil in de snelheid van $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$ vorming en dus van de snelheid van stabilisatie van μ waarneembaar zijn. Een gedetailleerde studie van figuur 5.12 toont inderdaad aan dat de SEB lagen bij 400°C sneller naar een stabiele μ evolueren (na 2000 à 3000 cycli) dan de SPR lagen (na 5000 à 6000 cycli). De kleinere CaF_2 gebieden in de SEB lagen ondergaan sneller de omzetting dan de grotere CaF_2 gebieden in de SPR lagen. De reden voor het sterk verschillend gedrag van SPR16 tijdens de inlooperperiode moet waarschijnlijk worden gekoppeld aan de vrij inhomogene CaF_2 verdeling. In verhouding tot de andere Cr_2O_3 - CaF_2 lagen vertoont SPR16 een vrij lage M_d waarde ($M_d = 0.81$, tabel 5.9). Op termijn evolueert de μ van deze laag echter naar een waarde die een significant verschil met deze van zuiver Cr_2O_3 vertoont. Laag SEB13, met een hoge $M_d = 0.88$, evolueert anderzijds naar een wrijving die niet significant verschilt met deze van zuiver Cr_2O_3 (cf. § 5.4.3). Een eenduidige relatie tussen M_d en het verloop van μ kan dus niet worden aangetoond. De CaF_2 concentratie of de grootte van de smeermiddelgebieden vertoont evenmin een eenduidige invloed op de stabiele wrijvingscoëfficiënt van de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen (Cr_2O_3 - $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$ aan het oppervlak). De enige conclusie met betrekking tot het globale verloop van μ is dat SEB11 over het gehele traject de laagste wrijving vertoont, terwijl het eveneens deze laag is die de hoogste mate van distributie en de laagste CaF_2 ($\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$) concentratie vertoont. Wat betreft de standaarddeviatie s_d op de gemiddelde wrijvingscoëfficiënten werd reeds gemeld dat de SEB lagen globaal gezien een veel lagere s_d waarde vertonen dan de SPR lagen. Dit verschil kan worden gerelateerd aan de hogere M_d waardes en de kleinere CaF_2 ($\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$) gebieden. Alhoewel deze waarneming de betere performantie van SEB lagen aantoont, uit zich dit (vooralsnog?) niet in een eenduidige verlaging van de wrijvingscoëfficiënt. De voorgaande resultaten geven echter wel een richting aan waarin moet worden gezocht om tot een verdere verlaging van de wrijvingscoëfficiënt van Cr_2O_3 - CaF_2 lagen te komen: een verhoogde mate van distributie in combinatie met een kleine grootte van de smeermiddelgebieden. De invloed van het smeermiddelgehalte C_s^d op de wrijving blijft hierbij een volledig open vraagstuk.

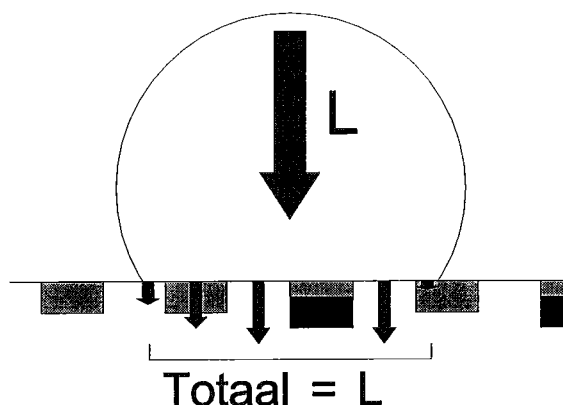
Slijtage bij kamertemperatuur. Bij KT wordt de slijtage van de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen gekenmerkt door de superioriteit van de zuivere Cr_2O_3 laag en in iets mindere mate door deze van de SEB lagen (figuur 5.14). Voor deze lagen wordt een lichte stijging van de slijtage in functie van het CaF_2 gehalte C_s^d waargenomen. Dit wordt verklaard door de daling van de sterkte van de globale deklaag naarmate het gehalte aan zachter CaF_2 toeneemt, waarbij de toegenomen taaiheid van het composiet het effect op de slijtage niet kan compenseren (cf. § 3.2.3). Een analoge redenering gaat op voor de SPR lagen. De grote sprong tussen de SEB en de SPR lagen wijst er echter op dat de slijtage niet enkel en alleen van C_s^d kan afhankelijk zijn. De homogeniteit (M_d) en de afmetingen van de smeermiddelgebieden bepalen in ruime mate het slijtagegedrag van Cr_2O_3 - CaF_2 lagen bij KT. Een hogere M_d en kleine smeermiddelgebieden blijken een verlaging van de slijtage in de hand te werken. Voor eenzelfde tegenlichaam met last



Figuur 5.18: Invloed van de verdeling van de smeermiddelgebieden (grootte en spreiding) op de verdeling van de aangelegde last L over het matrixmateriaal, in de veronderstelling dat het smeermiddel (zwart) geen draagkracht bezit (zie § 3.2) (De afvlakking van het TL wordt overdreven voorgesteld).

L en eenzelfde C_s^d zal de aangelegde belasting inderdaad evenwichtiger en meer verspreid naar de harde matrix worden afgeleid naarmate de verdeling van de tweede zachte fase fijner en homogener is (figuur 5.18). Dit resulteert in een lagere slijtage omwille van de lagere belasting die lokaal per eenheid van oppervlakte dient te worden opgenomen. Het is dus enkel via de optimalisatie van alle parameters die de smeermiddelverdeling bepalen, i.e. C_s^d , M_d en de grootte van de smeermiddelgebieden, dat de slijtage kan worden geminimaliseerd.

Slijtage bij 400°C. Eenzelfde conclusie geldt voor de testen uitgevoerd bij 400°C. Wat betreft de CaF_2 houdende lagen blijken de SEB lagen, met de fijnste en meest homogene smeermiddelverdeling, de laagste slijtageresistentie te vertonen. SPR16, die van de onderzochte Cr_2O_3 - CaF_2 lagen de laagste M_d waarde bezit (cf. tabel 5.9) vertoont bij 400°C de laagste mate van slijtage, zowel qua gemiddelde als qua standaarddeviatie. Dit grote verschil met de situatie bij kamertemperatuur moet worden gekoppeld aan de in § 5.4.4 besproken transitie van CaF_2 naar $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$. Gezien de vermoede hardheid van $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$ zal de aangelegde belasting via een groter gedeelte van het door het TL bestreken oppervlak kunnen worden afgevoerd. De oorspronkelijke CaF_2 deeltjes die reeds volledig in $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$ zijn omgezet, zullen een gedeelte van de last overnemen (figuur 5.19). De gelijkmatiger verdeelde belasting in de Cr_2O_3 - $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$ toplaag wordt dan verder naar de Cr_2O_3 - CaF_2 bulk afgevoerd volgens de paden van de Cr_2O_3 matrix. Gezien de meer verspreide belasting en de hoge hardheid van beide componenten in de toplaag zal, ten opzichte van de situatie bij kamertemperatuur, de geometrische verdeling van deze componenten een mindere invloed op de slijtage vertonen. De rol van de volumeverhouding tussen beide componenten treedt meer naar voor, waarbij deze rol zich vooral uit via het



Figuur 5.19: Verdeling van de aangelegde belasting in een Cr_2O_3 - CaF_2 deklaag met harde Cr_2O_3 - $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$ toplaag (CaF_2 : zwart, $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$: grijs).

verschil in mechanische eigenschappen en dus in de samenstelling van het slijtageresidu. Deze redenering bevestigt de kwantitatieve resultaten die voor slijtage van de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ lagen werden bekomen, i.e. een sterke C_s^d afhankelijkheid en een verwaarloosbare bijdrage vanwege M_d en de deeltjesgrootte. De door deze redenering weerhouden eigenschappen zijn dezelfde als deze die volgens de beschikbare literatuur de grootste invloed op het slijtagegedrag van zuiver keramische materialen vertonen (cf. § 5.4.4.), hetgeen andermaal de validiteit van de gevoerde redenering aantoont.

In de voorgaande discussie werd de wijziging van de mechanische eigenschappen van materialen bij een toename van de temperatuur niet in beschouwing genomen (daling van de sterkte, verhoogde taaiheid, invloed van de thermische uitzetting, ...). Gezien de klassiek keramische aard van beide componenten in de toplaag wordt verwacht dat deze vereenvoudiging de validiteit van de redenering niet zal ondermijnen. Sterkte en taaiheid zullen relatief gezien dezelfde wijziging ondergaan en de slijtage zal zich overeenkomstig aanpassen. Omwille van het ontbreken van krimp-scheuren in de sleetsporen kan er bovendien van worden uitgegaan dat de thermische uitzetting van het $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$ quasi identiek moet zijn aan deze van het Cr_2O_3 . De temperatuurs-afhankelijkheid van de mechanische eigenschappen zal wel belangrijke gevolgen hebben wat betreft de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ bulk. Het verschil tussen de mechanische eigenschappen van beide componenten zal bij een toename van de temperatuur verhogen. In vergelijking met de situatie bij KT, zal hierdoor de mechanische integriteit van het eigenlijke deklaagmateriaal sterk worden ondermijnd, hetgeen de excessievere slijtage bij 400°C kan verklaren (figuur 5.14). Dit effect wordt erger naarmate het CaF_2 gehalte toeneemt. Dit kan eventueel leiden tot een breuk in de toplaag met een plotse en excessieve slijtage tot gevolg. Het is vermoedelijk deze te hoge CaF_2 concentratie die de hoge slijtage van SPR30 kan verklaren. Anderzijds kan een beperkte hoeveelheid van een zachtere in een hardere fase een vertaaiende en dus slijtagereduerende invloed vertonen (cf. § 3.2.3). Er moet dus worden gestreefd naar een optimale verhouding tussen beide componenten in functie van de temperatuur. Toegepast op de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$ toplaag van de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ deklagen betekent dit dat er, onafhankelijk van de hardheid van beide componenten, een optimale $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$ concentratie bestaat waarbij de slijtage minimaal zal zijn. Herleid naar de bron betekent dit een optimale CaF_2 concentratie (figuur 5.14). De superieure slijtageresistentie van de zuivere Cr_2O_3 laag ten opzichte van alle bestudeerde $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ lagen geeft echter aan dat, zelfs bij een geoptimaliseerde CaF_2 ($\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$) concentratie, het vertaaiend effect niet in staat is om het nadelige effect op de sterkte te compenseren.

Besluit. Uit de voorgaande discussie kan duidelijk worden afgeleid dat het inbrengen van zachtere CaF_2 deeltjes in een harde Cr_2O_3 matrix weinig zin heeft ten aanzien van toepassingen bij kamertemperatuur. Voor geen enkele $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ deklaag werd een significante daling van de stabiele wrijvingscoëfficiënt ten opzichte van het zuivere Cr_2O_3 waargenomen. Bovendien is de Cr_2O_3 laag slijtageresistenter.

Voor het gebruik van $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ deklagen voor hoge-temperatuur-toepassingen ($\pm 400^\circ\text{C}$) moet allereerst worden gestreefd naar een grotere reductie van de wrijvingscoëfficiënt ten opzichte van het zuivere Cr_2O_3 . Een verdere homogenisatie van de CaF_2 verdeling en het induceren van fijnere CaF_2 gebieden vormen hier de richtlijnen voor het verder te zetten onderzoek. Anderzijds hebben deze parameters

quasi geen invloed op het slijtagegedrag van de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen. De slijtage blijkt hoofdzakelijk afhankelijk te zijn van de concentratie van het smeermiddel. De sterke invloed van de temperatuur op zowel de waargenomen CaF_2 transformatie als op de globale mechanische eigenschappen van de door de transformatie ontstane Cr_2O_3 - $\text{Cr}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$ toplaag en het Cr_2O_3 - CaF_2 bulkmateriaal, zal deze optimalisatie zeer complex maken. Het zal dus zeer moeilijk zijn om de superieure slijtageresistentie van zuiver Cr_2O_3 te overtreffen.

De wrijving en slijtage van de Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen werden bij kamertemperatuur en 400°C vergeleken met deze van zuivere Cr_2O_3 lagen. De wrijvingscoëfficiënt werd bepaald op basis van reciprocerende wrijvingstesten met een corundum bal als tegenlichaam. De slijtage werd opgemeten met behulp van een laserprofilometer. Bij kamertemperatuur werd geen significante daling van de wrijving voor de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen ten opzichte van de Cr_2O_3 lagen waargenomen. Bovendien beschikten deze laatste over een superieure slijtageweerstand. Voor de testen bij 400°C werd voor een aantal Cr_2O_3 - CaF_2 lagen een significante, maar slechts geringe daling van de wrijving ten opzichte van zuiver Cr_2O_3 teruggevonden. Qua slijtage werd echter geen verbetering waargenomen.

De voorgaande resultaten konden via een analyse van de sleetsporen worden gekoppeld aan de smeermiddelverdeling. Voor de testen bij kamertemperatuur werd geen uitspreiding van het CaF_2 waargenomen en zal bijgevolg de Cr_2O_3 matrix het tribologisch gedrag grotendeels bepalen. Bij 400°C werd evenmin een uitspreiding van het CaF_2 waargenomen, hetgeen kon worden gekoppeld aan een tribochemische omzetting van het CaF_2 aan het sleetoppervlak naar een vermoedelijk keramische Cr-Ca-O verbinding. De tribologische eigenschappen van de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen bij 400°C konden zodoende worden gerelateerd aan de eigenschappen van de Cr-Ca-O toplaag. Wat betreft de wrijving lijkt vooral een verfijning van de Cr-Ca-O verdeling (dus naar oorspong de CaF_2 verdeling) een verlaging van de wrijvingscoëfficiënt in vergelijking met zuiver Cr_2O_3 te bewerkstelligen. Qua slijtage speelt deze verdeling echter een mindere rol en moet vooral de smeermiddelconcentratie worden geoptimaliseerd.

5.5. *Verbanden tussen de productie en de eigenschappen van plasmagespoten Cr₂O₃-CaF₂ lagen*

Via de in § 4.2 besproken iteratieve optimalisatieprocedure werd op zoek gegaan naar de verbanden tussen de productieparameters, de structurele eigenschappen en de hoge-temperatuur tribologische eigenschappen van plasmagespoten Cr₂O₃-CaF₂ deklagen. Bij wijze van besluit worden in deze paragraaf de verschillende stappen van de iteratie geduid en worden de daaruit afgeleide verbanden en richtlijnen samengevat.

De iteratie. Na de selectie van een keramisch matrixmateriaal en een schijnbaar compatibel vast smeermiddel (figuur 4.3, stap I, § 5.1) werd de agglomeratie van beide componenten geïnduceerd via het sproeidrogen (stap II, § 5.2.1). Bij het plasmaspuiten van deze agglomeraten werd echter een mechanische ontbinding en een daaraan verbonden segregatie van de componenten waargenomen (stap III, § 5.3). Ondanks deze segregatie konden toch enkele gedeeltes van de betreffende deklagen worden geselecteerd voor een verdere evaluatie van de mechanische stabiliteit en de tribologische eigenschappen (stappen IV en V, § 5.4). Na afweging van enkele methodes om de agglomeraatstabiliteit te verhogen (§ 5.2.2), werd besloten om van het sproeidrogen af te zien en een andere agglomeratiemethode aan te wenden. De Sinter-En-Breek (SEB) methode bleek hierbij het schot in de roos te zijn (terug naar stap II, § 5.2.3). Een sterk verhoogde mechanische stabiliteit van de agglomeraten werd waargenomen en een segregatievrije microstructuur in de Cr₂O₃-CaF₂ deklagen kon worden bekomen (stap III, § 5.3). Na een vergelijking van de mechanische stabiliteit en de tribologische eigenschappen van de deklagen gebaseerd op gesproeidroogde agglomeraten en deze gebaseerd op de SEB agglomeraten (stappen IV en V, § 5.4) konden enkele belangrijke conclusies ten aanzien van de na te streven smeermiddelverdeling en -concentratie worden geformuleerd (stap VI).

Verbanden en richtlijnen. De iteratieve lus van de optimalisatieprocedure (§ 4.2) werd dus tweemaal doorlopen, waaruit de volgende verbanden en richtlijnen met betrekking tot de productie en eigenschappen van plasmagespoten Cr₂O₃-CaF₂ deklagen werden bekomen:

1. Bij de selectie van de basismaterialen moet zo goed mogelijk de *compatibiliteit van zowel de basiscomponenten onderling als van de basiscomponenten met de omgeving* worden nagegaan. Het in § 3.1 geïntroduceerde 'systeemconcept' speelt hierbij een vooraanstaande rol en moet in wezen bij de verdere ontwikkeling voortdurend in het achterhoofd worden gehouden. De compatibiliteit moet zowel in functie van de productie, waarbij eventueel een beperkte incompatibiliteit toelaatbaar is, als in functie van de beoogde toepassing worden geanalyseerd. Teneinde de 'geest' van het zelfsmere te vrijwaren (i.e. 'het smeren van oppervlakken door het vrijzetten en uitsmeren van een vast smeermiddel', cf. § 3.2), mag in theorie geen incompatibiliteit tijdens de levensduur van de deklagen optreden. Indien mogelijk, dient ook dit laatste aspect op voorhand te worden ingeschat.
2. De *basismaterialen moeten ook individueel over de gewenste karakteristieken beschikken*. Het matrixmateriaal moet over een groot temperatuurbereik een voldoende mechanische sterkte en taatheid bezitten om de aangelegde belasting op te nemen en af te leiden naar het substraatmateriaal. Het vast smeermiddel

moet onder de beoogde systeemp parameters zijn taak van smering quasi perfect vervullen (§ 3.1). Beide materialen moeten over de vereiste toepassingsafhankelijke inertheden beschikken (corrosie, oxidatie, ...).

3. Voor de productie van de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ deklagen werd uitgegaan van de in tabel 5.2 weergegeven poedereigenschappen. Enkel het gebruik van *Cr_2O_3 poeder G* (korrelgootte tussen 5.6 en 45.0 μm) laat toe om op een adequate wijze de beoogde deklagen te produceren.
4. *De sinter-en-breek methode (SEB methode) is een geschikte agglomeratiemethode om vervolgens via het plasmaspuiten een deklaag met een homogene en fijne smeermiddelverdeling te bekomen.* Andere agglomeratiemethodes die toelaten om mechanisch stabiele agglomeraten te bekomen, zijn eveneens toelaatbaar op voorwaarde dat zij de voor plasmaspuiten gewenste agglomeraatgrootte (tussen 20 en 60 μm) opleveren.
5. *De volumeverhouding van het initiële $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ poedermengsel moet zo worden gekozen dat na productie een concentratie van ongeveer 16 v.% CaF_2 in de deklagen wordt bekomen.* Het CaF_2 verlies kan bij SEB als verwaarloosbaar worden aanzien. Rekening houdend met het relatieve CaF_2 verlies van ongeveer 25% tijdens het plasmaspuiten van de agglomeraten met de *geoptimaliseerde parameters (tabel 5.5)*, wordt een startwaarde van 21 à 22 vol.% CaF_2 in het initiële poedermengsel vooropgesteld.
6. *Voor het plasmaspuiten van de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ agglomeraten garandeert het gebruik van de geoptimaliseerde parameters voor het spuiten van het zuivere Cr_2O_3 poeder (tabel 5.5) dat alle CaF_2 deeltjes die zich in de nabijheid van een gesmolten Cr_2O_3 deeltje bevinden ook gesmolten zijn.* Het gebruik van deze geoptimaliseerde parameters garandeert een optimale lamellaire uitspreiding van alle deeltjes en bijgevolg een minimaal gehalte aan defecten in de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ deklagen. Theoretisch gezien leidt dit tot een verhoogde slijtageresistentie, op voorwaarde dat een voor slijtage adequate smeermiddelverdeling in de lagen werd bekomen.
7. *De tribologische eigenschappen van de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ deklagen worden bij 400°C volledig gecontroleerd door een tribochemische omzetting van het CaF_2 aan de oppervlakte van het sleetspoor naar een vermoedelijk keramische Cr-Ca-O verbinding.* De tribologische eigenschappen moeten dus worden gerelateerd aan de eigenschappen van de Cr-Ca-O toplaag. Wat betreft de wrijving zal vooral een verfijning van de Cr-Ca-O verdeling (dus naar oorspong de CaF_2 verdeling) een verlaging van de wrijvingscoëfficiënt in vergelijking met zuiver Cr_2O_3 bewerkstelligen. Qua slijtage speelt deze verdeling echter een mindere rol en moet vooral de smeermiddelconcentratie worden geoptimaliseerd.
8. Een verdere *homogenisatie en/of verfijning van de smeermiddelverdeling* in de deklagen kan worden bekomen door in te spelen op de gemiddelde korrelgrootte van het CaF_2 en/of door de spreiding op de korrelgrootte van de basispoeders te verlagen. Van de gemiddelde korrelgrootte van het Cr_2O_3 poeder kan niet worden afgeweken, tenzij een volledig nieuwe optimalisatie van de plasmaspuitparameters voor het zuivere Cr_2O_3 en vervolgens voor de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ agglomeraten wordt doorgevoerd.

9. *Er moet duidelijk mee rekening worden gehouden dat een verdere optimalisatie van de Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen een verdere reductie van de wrijving ten opzichte van het zuivere Cr_2O_3 en een minimalisatie van de slijtage moet beogen, zonder voor dit laatste te willen streven naar een waarde die de superioriteit van de Cr_2O_3 lagen zou kunnen evenaren of zelfs verslaan. Op basis van de voorgaande discussie is het duidelijk dat dit laatste zeer moeilijk zal zijn. In het kader van de slijtageminimalisatie voor plasmagespoten Cr_2O_3 - CaF_2 lagen kan worden teruggekoppeld naar de in § 3.2.5.2 besproken voordelen van de lamellaire structuur van plasmagesoten zelfsmerende deklagen ten aanzien van de betere uitspreiding van het smeermiddel. In de hier besproken situatie voor Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen, waar van deze uitspreiding geen sprake meer is, kan de vraag worden gesteld of deze lamellaire structuur nog wel voordelig is. De voormelde verzwakking van de bulkeigenschappen wordt immers bijkomend bewerkt doordat de lamellaire structuur de oppervlakte van de zwakkere Cr_2O_3 - CaF_2 grensvlakken evenwijdig met de tangentiële belastingsrichting sterk verhoogt. Daar waar dit bij 'echte' zelfsmerende deklagen de smering bevoordeelt en zodoende de slijtage reduceert, zal dit voor de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen eerder een onnodige bijkomende verzwakking van de globale deklaag opleveren. Het is dus wenselijk om de smeermiddelverdeling ook vanuit dit standpunt te herevalueren en, indien nodig, om op zoek te gaan naar een productiemethode waarbij een lamellaire uitspreiding van de smeermiddeldeeltes in de wrijvingsrichting wordt vermeden.*

Met het voorgaande overzicht werden de belangrijkste verbanden tussen de productie, de structurele en de tribologische eigenschappen van plasmagespoten Cr_2O_3 - CaF_2 lagen in kaart gebracht en, waar mogelijk, werden gedetailleerde of ruime grenzen voor de te hanteren productieparameters afgebakend. Tegelijkertijd werden de mechanismen ontrafeld die het wrijving- en slijtagegedrag van deze deklagen bepalen. Hiermee werden voor het Cr_2O_3 - CaF_2 systeem de in § 1.3 geformuleerde doelstellingen ten volle gerealiseerd.

6. Productie en eigenschappen van zelfsmurende Ni₂₀Cr-CaF₂ en Ni₂₀Cr-BN deklagen

De in hoofdstuk 4 geschetste productiemethode en optimalisatieprocedure voor 'zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen' worden in dit hoofdstuk toegepast op Ni₂₀Cr-CaF₂ en Ni₂₀Cr-BN systemen. De invloed van de productie- en systeemparameters op de resulterende microstructuur en de wrijving- en sleet eigenschappen wordt onderzocht. De materiaalkeuze wordt gemotiveerd in § 6.1. Vervolgens wordt in § 6.2 ingegaan op de agglomeratie van Ni₂₀Cr met CaF₂ of BN poeders en wordt in § 6.3 de aandacht toegespitst op het plasmaspuiten van de Ni₂₀Cr-CaF₂ en Ni₂₀Cr-BN agglomeraten. De productie van de Ni₂₀Cr-smeermiddel lagen, hun microstructurele karakterisatie en enkele verkennende wrijvingstesten maakten het onderwerp uit van de eindwerkstudie van Dhr. Vanbeselaere [98VAN]. Op het gebied van de productie zullen hier enkel de werkwijze en belangrijkste conclusies van dit eindwerk worden gedomd en aangevuld vanuit de ervaring van de doctorandus. Wat betreft de wrijving en de slijtage van Ni₂₀Cr-CaF₂ en Ni₂₀Cr-BN lagen wordt in § 6.4 verder gebouwd op de verkennende wrijvingstesten die door Dhr. Vanbeselaere werden uitgevoerd. De tribologische karakteristieken van deze lagen worden in meer detail geanalyseerd en besproken. Op basis van de informatie die in de eerste vier paragrafen werd bekomen, zullen in § 6.5 dan de belangrijkste verbanden tussen de productieparameters en de structurele en tribologische eigenschappen van plasmagespoten Ni₂₀Cr-CaF₂ en Ni₂₀Cr-BN lagen worden geanalyseerd en becommentarieerd.

6.1. Materiaalkeuze

6.1.1. Resistentie en compatibiliteit

Voor de experimentele productie van zelfsmurende metallische deklagen werd uitgegaan van Ni₂₀Cr als matrixmateriaal en CaF₂ of hexagonaal BN als vaste smeermiddelen.

De keuze voor een Ni₂₀Cr matrix werd ingegeven vanuit de succesvolle ontwikkeling van zelfsmurende Ni-smeermiddel lagen (§ 3.2.5.2). Tot op heden werden er blijkbaar geen inspanningen geleverd om dit verder uit te breiden naar andere nikkellegeringen. In de loop der jaren werd nochtans een enorme variëteit aan nikkellegeringen ontwikkeld, waarbij werd en wordt ingespeeld op de industriële noden betreffende een verhoogde corrosie-, straling- en/of temperatuurbestendigheid [90CRA]. Zo laat de additie van Cr aan Ni toe om, in vergelijking met zuiver Ni, een verhoogde resistentie ten aanzien van oxiderende zuren, een beperktere hoge-temperatuur-oxidatie, verbeterde mechanische eigenschappen en een verlaagde toxiciteit te bekomen [93TAK, 92FLI, 91BRE, 91BUI, 90CRA].

Bij de productie en toepassing van Ni-Cr legeringen moet rekening worden gehouden met de oxidatie van het materiaal. Zo wordt de structuur van onder atmosferische omstandigheden thermisch gespoten Ni-Cr lagen o.a. gekenmerkt door een duidelijk waarneembare oxidatie van de lamelgrenzen [93TAK, 88KOZ]. Deze oxidatie veroorzaakt een aanzienlijke verlaging van de interlamelle sterkte (diffusiebelemmering vanwege het oxide-grensvlak), met een globale daling van de deklaagsterkte

en dus de slijtageweerstand tot gevolg. Bovendien geeft een hogere mate van oxidatie aanleiding tot een daling van de corrosieresistentie [93TAK]. Om de vereiste performantie te kunnen leveren, is het dus veelal noodzakelijk om de Ni-Cr deklagen te produceren in een vacuüm [93MUR] of in een inerte atmosfeer [93TAK]. Voor dit doctoraat werd van bij de aanvang geopteerd voor deze laatste benadering, nl. het plasmaspuiten van Ni20Cr poeders in een zuivere Ar atmosfeer (§ 6.3).

Voor dit doctoraat werd op zoek gegaan naar materiaalsystemen die bij hoge temperaturen het vluchtig gedrag van oliën en de daaraan gekoppelde verhoging van de wrijving kunnen compenseren (cf. inleiding en § 3.1). Hiertoe dienen alle materialen in het systeem aan de nodige functionaliteit bij hoge temperaturen te voldoen. De keuze van een Ni20Cr matrix met laag oxidegehalte blijkt hier een adequate oplossing te bieden. Vermits de meeste nikkellegeringen echter lijden aan een hoge wrijving (Voor Ni20Cr: $\mu \cong 0.45$ à 0.8 , afhankelijk van de productiemethode en de systeemp parameters [97PAU, 92MUT]), lijkt de incorporatie van vaste smeermiddeldeeltjes een logische ingreep om aan de industriële vraag naar een verlaagde wrijving tegemoet te komen. De combinatie van een hoge sterkte en een zeer goede corrosieresistentie leiden immers tot een aanzienlijk gebruik van Ni20Cr in o.a. de chemische industrie [87CRU, 87MAZ], maar omwille van de hoge wrijving kan deze legering vooralsnog niet voor de bekleding van aan wrijving onderhevige componenten worden aangewend.

Vanwege het gebruik van CaF₂ in de keramische lagen en de lagere wrijving van CaF₂ versus Ni20Cr onder courante systeemvoorwaarden (cf. § 3.1.5.2 en de vorige alinea), werd ervoor geopteerd om ook voor de Ni20Cr lagen dit smeermiddel te weerhouden. Om de invloed van de aard van het smeermiddel (mechanisch of structureel, cfr. § 3.1.3) op de productie en de eigenschappen van de zelfsmurende lagen te analyseren, werd het bovendien interessant geacht om ook een structureel smeermiddel met een vermoedelijk lagere wrijving ten opzichte van het Ni20Cr te selecteren. Rekening houdend met de beoogde hoge-temperatuur applicatie, werd geopteerd voor het *hexagonaal* BN.

De hoge temperatuurperformantie en de chemische resistenties van CaF₂ en BN werden reeds uitvoerig gedocumenteerd in § 3.1.5. Wat betreft de chemische compatibiliteit van Ni20Cr met CaF₂ of BN werden geen rechtstreekse literatuurgegevens teruggevonden. Op basis van de in § 3.1.5 vermelde stabiliteit van de smeermiddelen kan echter worden verwacht dat, onder normale productie-, toepassings- en evenwichtsvoorwaarden, er geen ontbinding van het CaF₂ en dus ook geen chemische interactie met de Ni20Cr matrix zal optreden. Voor het BN geldt een analoge conclusie, op voorwaarde dat contact met vocht wordt vermeden (mogelijke omzetting van het BN naar boorzuur). Het mechanisch legeren (§ 6.2) en plasmaspuiten (§ 2.2 en § 6.3) staan echter beide gekend als processen die frequent tot onverwachte niet-evenwichtsreacties kunnen leiden. In deze zin is een eventuele interactie dus niet bij voorbaat uit te sluiten en moet experimentele verificatie hierover uitsluitsel geven.

Bij een verdere vergelijking van de thermodynamische eigenschappen van Ni20Cr met deze van CaF₂ en BN moet vooral worden opgemerkt dat het smeltpunt van het metaal ongeveer gelijk is aan dit van CaF₂ en veel lager dan dit van BN ($T_m^{Ni20Cr} = 1410^\circ C$, $T_m^{CaF2} = 1400^\circ C$ en $T_m^{BN} = 3000^\circ C$). De geoptimaliseerde spuitparameters voor het matrixmateriaal garanderen dan ook niet onmiddellijk een optimale smelting en

lamellaire uitspreiding van de smeermiddeldeeltjes (cf. § 5.3). Hieraan kan tegemoet worden gekomen door bij de agglomeratie een techniek aan te wenden die reeds 'voor' het plasmaspuiten een lamellaire uitspreiding van de smeermiddelgebieden garandeert. Zoals in § 6.2 zal worden aangetoond, vormt het mechanisch legeren een hiertoe te hanteren techniek. Tegelijkertijd zal worden aangetoond dat hierdoor relatieve verdampingsverliezen van de componenten kunnen worden vermeden.

Tenslotte moet nog worden vermeld dat het incorporeren van een vreemde fase in de Ni20Cr matrix diens corrosieresistentie kan ondermijnen, o.a. door de creatie van een elektrochemisch koppel. Dit werd tijdens dit doctoraat niet verder onderzocht. Indien het hier gevoerde onderzoek succesvol blijkt te zijn, verdient het dan ook aanbeveling om dit corrosiegedrag verder te onderzoeken alvorens een industriële introductie van de Ni20Cr-smeermiddel lagen te overwegen.

6.1.2. De grondstoffen

Voor de experimentele productie van zelfsmerende Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN deklagen werd een Ni20Cr poeder van de firma HC-Starck aangewend [92HCS]. De belangrijkste leveranciergegevens evenals enkele empirisch bepaalde eigenschappen worden vermeld in tabel 6.1. De door de leverancier vermelde parameters werden, buiten de samenstelling, experimenteel bevestigd.

Tabel 6.1 vermeld eveneens verschillende leveranciergegevens en experimenteel bepaalde eigenschappen van de aangewende smeermiddelpoeders. Het CaF₂ poeder is identiek aan dit gebruikt voor de productie van de Cr₂O₃-CaF₂ lagen (§ 5.1). Het BN poeder werd geleverd door de firma Aldrich [96ALD]. Het vertoonde, overeenkomstig de leveranciergegevens, een gemiddelde korrelgrootte van 1 µm en een maximale korrelgrootte van 5 µm. Er moet hierbij worden opgemerkt dat het BN poeder een schilfervormige morfologie vertoont (figuur 6.1). De afmeting is dus sterk richtingsafhankelijk en in deze zin zou duidelijk moeten worden aangegeven hoe de korrelgroottes dienen te worden geïnterpreteerd. Dit wordt echter zelden in de literatuur en de catalogi vermeld. Wat betreft de experimentele resultaten zal de via laserdiffractie gemeten korrelgrootteverdeling sterk afhankelijk zijn van de oriëntatie van de schilfers ten opzichte van de laserstraal. Vermits hierover evenmin duidelijkheid bestaat, kunnen de vermelde waarden voor de korrelgroottes enkel als indicatief worden aanzien.



Figuur 6.1: SEM beeld van de morfologie van het experimenteel aangewende BN poeder (tabel 6.1)

poeder	Ni20Cr	BN	CaF ₂
productnaam [°]	Amperit 250.3	Aldrich 25547-5	Aldrich 23794-9
morfologie ^{°*}	geatomiseerd	schilfers	sferisch
korrelgrootte			
gemiddelde g _x (μm) *	27.47	1 (°)	3.16
spreadig (μm) °*	tussen 5.6 en 45.0	kleiner dan 5	kleiner dan 15
samenstelling (gew.%) °		99.9% zuiver (De aard en het gehalte van de onzuiverheden werden niet meegedeeld.)	99.9% zuiver (De aard en het gehalte van de onzuiverheden werden niet meegedeeld.)
C	0.035		
Mn	0.042		
Si	1.1		
Fe	0.16		
Cr	18.9		
Ni	rest		
dichtheid (g/cm ³)			
theoretisch ⁺	8.18	2.28	3.18
experimenteel*	8.13	1.98	3.16
thermische eigenschappen			
smeltpunt T _m (°C)	1410	3000	1400

Tabel 6.1: Eigenschappen van de experimenteel aangewende poeders.

[°] Leveranciergegevens (HC-Starck en Aldrich) [92HCS, 96ALD],* experimenteel bepaalde waarden (morfologie via rasterelektronenmicroscopie (REM), korrelgrootte via laserdiffractie en dichtheid via pycnometrie) en ⁺ theoretische dichtheid volgens de JCPDS databanken [91MCC]. Gezien de door de leverancier vermelde hoge zuiverheid van het CaF₂ en BN poeder, werden geen verdere pogingen ondernomen om de aard en het gehalte van de onzuiverheden te achterhalen.

In vergelijking met zuiver Ni beschikken Ni20Cr legeringen over een verhoogde corrosieresistentie en betere mechanische eigenschappen. Hierdoor wordt de Ni20Cr legering veelvuldig in een industriële context aangewend. Een verdere toepassing wordt echter belet door de veelal hoge wrijving van Ni20Cr, hetgeen applicatie voor aan wrijving onderhevige componenten onmogelijk maakt. Geïnspireerd door de reeds bestaande Ni-smeermiddel systemen, werd ervan uitgegaan dat de incorporatie van vaste smeermiddeldeeltjes in een Ni20Cr matrix aan de voormelde verzuchtingen kan tegemoet komen.

CaF₂ en hexagonaal BN werden als aan te wenden smeermiddelen weerhouden. Beiden vertonen een smerende werking vanaf 350 à 400°C en, op basis van de literatuurgegevens, kan een reductie van de wrijving met 40% ten opzichte van Ni20Cr worden verwacht. Beide smeermiddelen beschikken bovendien over een hoge resistentie in diverse milieus en vertonen de vereiste chemische compatibiliteit om voor de incorporatie in een Ni20Cr matrix in aanmerking te komen.

Het voorliggende hoofdstuk heeft dan ook de studie van de productie en de structurele en tribologische eigenschappen van plasmagespoten Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN deklagen als onderwerp.

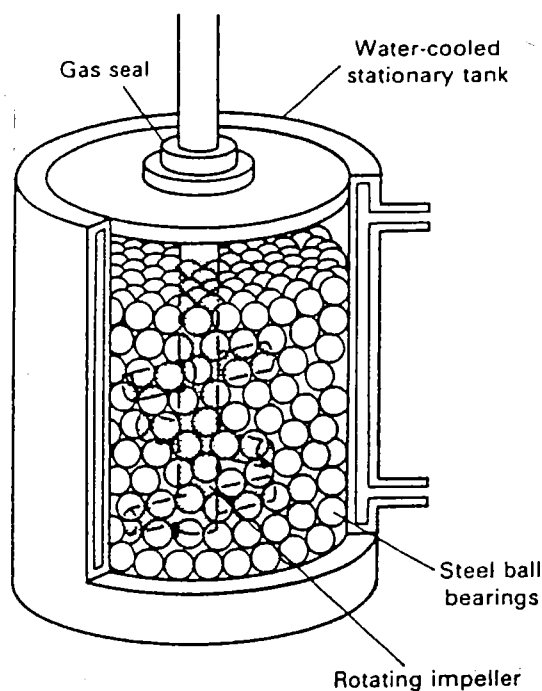
6.2. Agglomeratie: mechanisch legeren

Het 'agglomereren-en-plasmaspuiten principe' voor de depositie van 'zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen' werd voorgesteld als oplossing voor de segregatieproblemen die bij het plasmaspuiten van losse poedermengsels optreden (§ 4.1). In deze paragraaf zal dieper worden ingegaan op een techniek die voor het agglomereren van een metallisch matrixmateriaal (Ni20Cr) en vaste smeermiddelen (CaF₂ of BN) kan worden angewend, i.e. het mechanisch legeren (*MA: Mechanical Alloying*). Deze keuze werd ingegeven door een aantal belangrijke voordelen, die zich zowel situeren op het vlak van de agglomeratie als op het vlak van het plasmaspuiten en de resulterende deklaageigenschappen. Op basis van de onderstaande situering van de techniek (§ 6.2.1) zullen deze voordelen kort worden toegelicht in § 6.2.2. In § 6.2.3 zullen dan de experimentele werkwijze en resultaten worden geduid.

6.2.1. Een morfologische en microstructurele evolutie

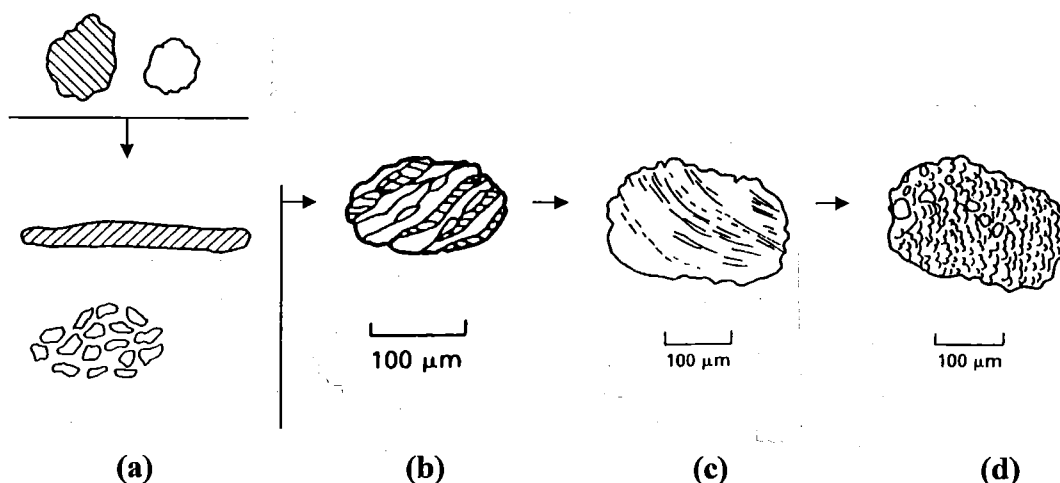
In essentie worden bij MA de poeders onderworpen aan een hoog-energetisch maalproces (figuur 6.2) [84ASMb]. De te legeren (agglomereren) poeders worden in de gewenste verhouding in een hoog-energetische kogelmolen gebracht. De optredende metallurgische processen kunnen dan worden beschreven als een sequentie van vier stadia die geleidelijk in elkaar overlopen: het initieel stadium, het intermediair stadium, het eindstadium en het vervolledigingsstadium (figuur 6.3) [98LU, 83GIL].

Een gedetailleerde discussie van de individuele stadia kan worden teruggevonden in de voormelde referenties. In essentie komt het erop neer dat de oorspronkelijke deeltjes initieel worden geplet of verbrokkeld, waarna via koudlassen en inbedding primaire conglomeraten van de oorspronkelijke deeltjes ontstaan (*initieel stadium*).



Figuur 6.2: Schematische weergave van een hoog-energetisch maalproces (type attritor) [84ASMb].

Via koudlassen zullen deze primaire conglomeraten verder in omvang toeneemen. Na verloop van tijd ontstaat echter een evenwichtssituatie tussen lassen aan en afbreken van deeltjes van de conglomeraten, o.a. omwille van een toename van de vervormingsversteving (*einde van het intermediair stadium*). Alhoewel tijdens deze eerste twee stadia reeds een lichte verfijning van de microstructuur van de agglomeraten is opgetreden, kunnen chemische interacties tussen de oorspronkelijke componenten slechts optreden indien het kneden van de agglomeraten voldoende ver wordt doorgedreven en zodoende de diffusiebarrières geleidelijk aan verdwijnen (*eindstadium*). Een tot het uiterste doorgedreven MA kan uiteindelijk leiden tot een situatie waarbij de agglomeraten zijn opgebouwd uit een éénfasig matrixmateriaal, ontstaan vanuit de reactie van de oorspronkelijke



Figuur 6.3: Mechanisch legeren ingedeeld in vier processtadia: (a) het initieel, (b) het intermediair, (c) het eind- en (d) het vervolledigingsstadium [98LU, 83GIL].

incompatibele componenten, een uiterst fijne lamellaire dispersie van de oorspronkelijk compatibele fasen en eventuele tijdens MA ontstane precipitaten (vervolledigingsstadium).

Voor vele toepassingen is het bereiken van dit laatste stadium echter geen strikte noodzaak. Voor de productie van de in dit werk bestudeerde zelfsmurende deklagen is het bv. voldoende dat het eindstadium wordt bereikt. Op dat ogenblik zijn de agglomeraten volledig gevormd en vertonen zij een quasi constante grootte, terwijl tegelijkertijd reeds een homogene verdeling van het smeermiddel in en over de agglomeraten wordt bekomen (zie § 6.2.3 voor de tijdens dit doctoraat bestudeerde systemen en [93GUN] voor een analoge studie met betrekking tot MA van grafiet of WS_2 met messing ($Cu_{40}Zn$) poeders). Een constante agglomeraatgrootte en -morfologie worden aldus aangewend als criterium om van een succesvolle agglomeratie te spreken. Het is hierbij echter niet geweten hoe lang de agglomeratie reeds in het eindstadium verkeerde. In deze zin kan het dan ook noodzakelijk zijn om bij verder onderzoek de exacte invloed van de legeertijd op de agglomeraatstructuur in kaart te brengen, o.a. in relatie tot de vereisten qua smeermiddelverdeling in de resulterende deklagen. Omdat dit werk enkel een haalbaarheidsstudie naar de productie van plasmagespoten zelfsmurende metallische deklagen omvatte, werd hierop echter niet dieper ingegaan.

6.2.2. Morfologie en vervormingsenergie als visitekaartje voor het plasmaspuiten

Buiten de hiervoor aangetoonde mogelijkheden met betrekking tot het bekomen van een homogene smeermiddelverdeling, induceert MA enkele agglomeraateigenschappen die een belangrijke meerwaarde kunnen opleveren in functie van het plasmaspuiten van de agglomeraten en de resulterende dekaageigenschappen.

Een eerste belangrijke troef is de ellipsoïde vorm die de deeltjes bij een afdoende agglomeratie bekomen (na voltooiing van het intermediair stadium). Deze morfologie vormt een eerste voorwaarde voor het verkrijgen van een goede vloeibaarheid. De vloeibaarheid wordt eveneens beïnvloed door oppervlaktespecifieke effecten, zoals bv. hygroscopie. Voor de hier bestudeerde $Ni_{20}Cr$ -smeermiddel agglomeraten werd echter zonder meer een goede vloeibaarheid waargenomen, zodat de invloed van de laatste effecten als verwaarloosbaar kan worden aanzien.

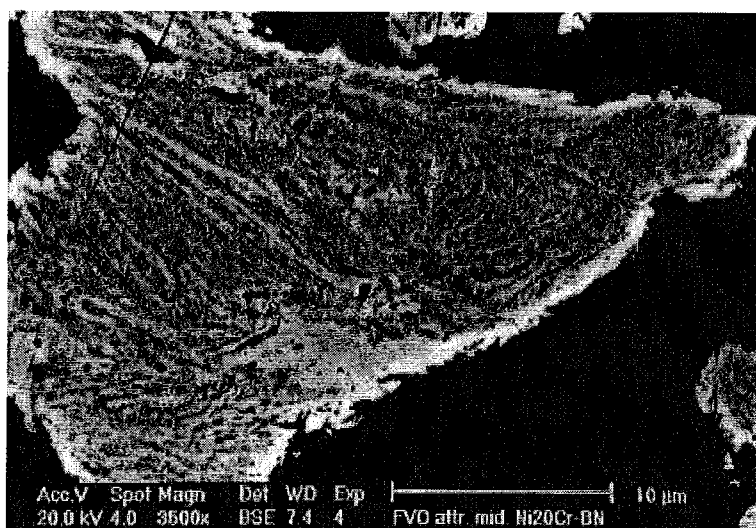
De door MA geïnduceerde lamellaire verdeling van de smeermiddeldeeltes in de agglomeraten komt ook tegemoet aan de ongeldigheid van de voor het $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ systeem gehanteerde veronderstelling in verband met het smeltgedrag van de componenten (cf. § 6.1). Via het mechanisch legeren wordt automatisch een lamellaire en met het oppervlak quasi parallelle verdeling van het smeermiddel in de deklagen geïnduceerd. Bovendien zal door de homogene verdeling van het smeermiddel in de agglomeraten het relatief materiaalverlies van de ene component ten opzichte van de andere worden beperkt. Door de gelijkmatige verdamping aan het agglomeraatoppervlak en de fijne dispersie van het smeermiddel in de agglomeraten, zal het verdampingsfront beide componenten in evenredige mate ontbinden. Ook indien het smeermiddel een veel hogere kooktemperatuur bezit dan het matrixmateriaal, zal een smeermiddeldeelte omwille van zijn fijnheid onmiddellijk verdampen bij blootstelling aan de plasma omgeving.

6.2.3. Smeermiddelen als proces controlerende additieven

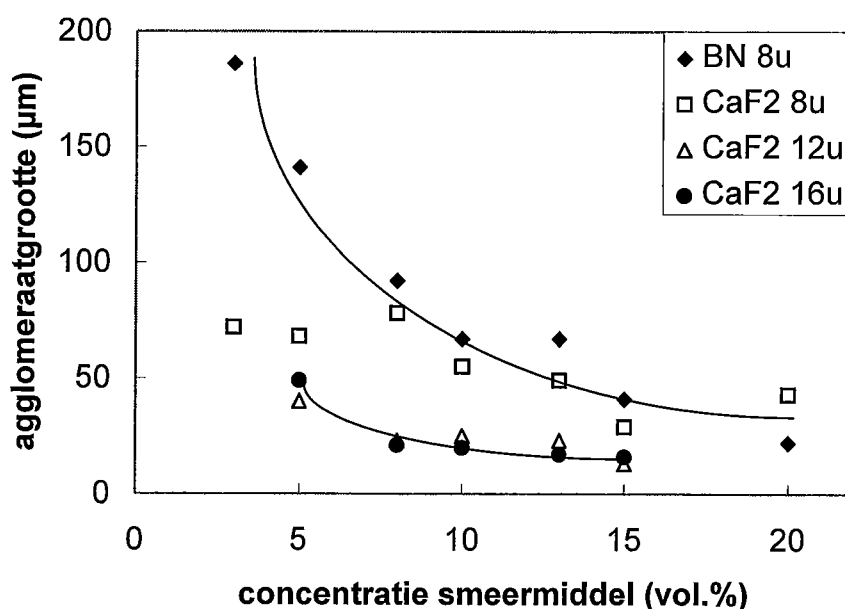
Figuur 6.4: Schematische weergave van het mechanisch legeren met een excentrische kogelmolen.

eventuele aanwezigheid van een proces controlerend additief (PCA) [98LU]. Wat betreft de atmosfeer werd via enkele preliminaire testen bewezen dat de zuurstof die initieel in de gesloten maalpots aanwezig is, vrij snel wordt verbruikt (oxidatie van zuiver metallische oppervlakken, cf. supra). Daarna kan de omgeving als inert (quasi zuiver N_2) worden aanzien. De kogels/poeder gewichtsverhouding werd constant en gelijk aan 10 genomen. Wat betreft de invloed van de toegevoerde energie werd ervoor geopteerd om deze te kwantificeren via de procestijd, terwijl de rotatiesnelheid en -richting van de excentrische beweging constant werden gehouden (indicatie 3L op het toestel; omwille van technische complicaties kon de exacte rotatiesnelheid niet worden bepaald). Er werd geen PCA toegevoegd. Testen door andere onderzoekers wezen er immers op dat vaste smeermiddelen bij aanvang van het MA proces reeds een PCA werking uitoefenen. Door omhulling van de deeltjes voorkomen ze extensief koudlassen van het materiaal. Door het breken, lassen en kneden van de metaaldeeltjes wordt het smeermiddel na verloop van tijd echter in de agglomeraten geïncorporeerd en is het niet langer werkzaam als PCA [93GUN, 93WYS]. Er kan, overeenkomstig de bevindingen op basis van klassieke PCA's, worden verwacht dat de aard en de concentratie van het smeermiddel in ruime mate de evenwichtsgrootte van de agglomeraten en de verdeling van het smeermiddel in de agglomeraten zullen beïnvloeden. Vermits de agglomeraatgrootte van belang is in functie van het plasmaspuiten, en de smeermiddelverdeling in de resulterende deklagen in ruime mate zal worden bepaald door deze in de agglomeraten (cf. supra), werd er dan ook voor geopteerd om de invloed van de aard en het gehalte van het smeermiddel nauwkeurig te analyseren.

De aard van het smeermiddel werd gevarieerd via de keuze voor respectievelijk CaF_2 als mechanisch en hexagonaal BN als structureel vast smeermiddel. Wat betreft de samenstelling van het initiële poedermengsel (C_s^i) werd initieel geopteerd voor smeermiddelgehalten van 3, 5, 8, 10, 13, 15 en 20 vol.%. Deze keuze werd gebaseerd op de waarnemingen met betrekking tot klassieke PCA's, waarbij werd ervaren dat slechts enkele vol.% voldoende zijn om een aanzienlijke reductie van de gemiddelde agglomeraatdiameter te bekomen [98LU, 83GIL]. Een te hoge concentratie zal leiden tot een vernalen van de poeders zonder dat koudlassen optreedt. Het werd dan ook wenselijk geacht om, uitgaande van een lage waarde, de invloed van de initiële smeermiddelconcentratie gradueel te onderzoeken. Initieel werd voor alle testen een procestijd van 8 u gehanteerd. Voor de testen met BN bleek dit steeds een afdoende agglomeratie op te leveren (i.e. tot in het eindstadium, cf. supra, geïllustreerd in figuur 6.5). Bij MA met CaF_2 als vast smeermiddel werd echter geconstateerd dat na 8 u het proces nog maar in de overgang van het initieel naar het intermediair stadium verkeerde. Daarop werd de procestijd voor de agglomeraten met een CaF_2 concentratie van 5, 8, 10, 13 en 15 vol.% verdubbeld, waarbij wel het eindstadium werd bereikt. Voor dezelfde poedermengsels werden daarna nog testen uitgevoerd gedurende 12 u teneinde een beter idee over de minimaal vereiste procestijd te bekomen. Hierbij werd eveneens het eindstadium bereikt, zodat kan worden gesteld dat de minimaal vereiste procestijd voor de CaF_2 houdende agglomeraten zich tussen 8 en 12 u moet bevinden. De resultaten met betrekking tot de invloed van de agglomeratieparameters op de agglomeraatgrootte (meting via laserdiffractie) worden samengevat in figuur 6.6.



Figuur 6.5: Beeld van een sectie doorheen een Ni20Cr-BN agglomeraat in het eindstadium van het MA proces.



Figuur 6.6: Gemiddelde grootte van de MA Ni20Cr-smeermiddel agglomeraten in functie van de aard en de concentratie van het smeermiddel en de procestijd. De volle lijnen vertegenwoordigen het manueel gefitte verloop van de bestudeerde relatie voor respectievelijk de BN houdende agglomeraten na 8 u legeren (bovenste lijn) en de CaF₂ houdende agglomeraten na 12 of 16 u legeren (onderste lijn).

vol.% smeermiddel	3	5	8	10	13	15	20
gew.% BN	0.75	1.27	2.07	2.63	3.51	4.12	5.74
gew. % CaF ₂	1.20	2.02	3.29	4.17	5.52	6.46	8.91

Tabel 6.2: Conversie van de smeermiddelgehalten in vol.% naar deze in gew.%, rekening houdend met de dichtheid van de respectievelijke materialen (tabel 6.1).

In de eerste plaats kan worden opgemerkt dat de agglomeraatgroottes de voorgaande conclusies met betrekking tot het bereiken van de evenwichtsgrootte bevestigen. Na 8 uur legeren van de BN houdende en na 12 of 16 uur legeren van de CaF_2 houdende poedermengsels wordt een functieverloop waargenomen dat typisch is voor het gebruik van klassieke PCA's [98LU] (benaderend weergegeven als de volle lijnen in figuur 6.6). Bij een onvoldoende agglomeratie (CaF_2 na 8 uur legeren) wordt dit verloop duidelijk niet teruggevonden. Merk op dat de quasi gelijke positie van de punten voor de CaF_2 houdende agglomeraten na 12 en 16 u MA het bereiken van de evenwichtstoestand na maximaal 12 u bevestigt. Deze waarnemingen bevestigen niet alleen de voormelde rol van vaste smeermiddelen als PCA, maar houden eveneens een verificatie en extrapolatie in van de bestaande beschrijvingen en modellen van de invloed van het PCA gehalte op de agglomeraatgrootte. Zoals uit het voorgaande reeds kon worden opgemaakt, worden klassieke PCA's slechts in zeer beperkte mate toegevoegd (tot 5 gew.%) [98LU, 94NIU]. Rekening houdend met de conversies van tabel 6.2, duidt figuur 6.6 aan dat bij het gebruik van vaste smeermiddelen de bevindingen voor klassieke PCA's worden geconfirmeerd en geëxtrapoleerd voor hogere concentraties. *Deze conclusies kunnen, mits verdergezet onderzoek, de aanzet geven tot een verder begrip van MA met PCA's in het algemeen.*

Een andere opvallende waarneming is de duidelijk kleinere *evenwichtsgrootte* van de CaF_2 houdende ten opzichte van de BN houdende agglomeraten voor eenzelfde smeermiddelconcentratie. Dit kan enkel te wijten zijn aan het verschil in eigenschappen van beide smeermiddelen. De andere parameters werden immers constant gehouden en voor beide systemen werd de evenwichtstoestand bereikt. Welke eigenschappen hierbij juist van belang zijn, kan niet met zekerheid worden achterhaald. Op basis van de voorgaande beschouwingen met betrekking tot het gedrag van vaste smeermiddelen als PCA, kan echter worden verwacht dat voornamelijk de fijnheid en het structurele karakter van BN ten opzichte van CaF_2 tot een versnelde dispersie van het smeermiddel in de agglomeraten zullen leiden. Voor de BN houdende lagen zal dus een in functie van de tijd snellere en uitgebreidere groei van de agglomeraten en dus een hogere evenwichtsgrootte worden bereikt.

Na het MA van Ni20Cr-smeermiddel poedermengsels was het quasi onmogelijk om enig spoor van de smeermiddelen in de agglomeraten terug te vinden. Noch EDS analyse van de uitwendige oppervlakken of van de secties van de agglomeraten, noch XRD metingen leverden enige betrouwbare indicatie voor de aanwezigheid van de smeermiddelen op. Op de kogels of de wanden van de maalpot werden evenmin smeermiddeldeeltjes gedetecteerd. In de Ni20Cr matrix van de agglomeraten werd ook geen spoor van de smeermiddelen teruggevonden, hetgeen laat vermoeden dat er geen onverwachte interactie van de smeermiddelen met het Ni20Cr heeft plaatsgevonden (cf. § 6.1). Vermits de smeermiddelen bij de aanvang van het proces zeker in de maalpot aanwezig waren, werd er dan van uitgegaan dat ze zich op een gelijkmatige wijze over en in de agglomeraten en residuen (aan de kogels en de wand) hebben verspreid. Het schijnbaar ontbreken van smeermiddel in de agglomeraten kan dan, wat betreft de metallografische secties, vermoedelijk worden verklaard op basis van het uitrukken van de fijne smeermiddellamellen tijdens schuren en polijsten. De vrij hoge concentratie aan lamellaire poriën in de agglomeraatsneden kan hiervan een indicatie zijn. Het ontbreken van Röntgen-diffractiepieken kan o.a. zijn veroorzaakt door de fijne dispersie van de smeermiddelen in de agglomeraten, waardoor er per smeermiddelgebied te weinig kristalvlakken overschieten om een detecteerbare

diffRACTIE te garanderen. De voorgaande redenen vormen echter slechts ‘mogelijke’ verklaringen. Over de echte redenen voor dit ‘schijnbare’^(6.1) verlies van de smeermiddelen tijdens het mechanisch legeren kan, op basis van de beschikbare informatie, geen uitsluitel worden gegeven.

De veronderstelling in verband met de evenredige verdeling van de smeermiddelen in en over de agglomeraten en residuen houdt o.a. in dat de verliezen van het Ni20Cr en de smeermiddelen via de residuen eveneens evenredig zijn. Na agglomeratie wordt de smeermiddelconcentratie in het initiële poedermengsel dus behouden ($C_s^i = C_s^a$). De geldigheid van deze veronderstelling werd echter niet verder geanalyseerd en ze wordt dan ook enkel als *werkhypothese* naar voor geschoven.

6.2.4. Agglomeratie in grote volumes

De testen met een excentrische kogelmolen lieten toe om, op basis van kleine poederhoeveelheden (80 g), de invloed van enkele agglomeratieparameters in detail te analyseren. Deze techniek laat echter niet toe om op een economisch verantwoorde wijze grote volumes van de agglomeraatpoeders aan te maken. Omwille van de voor het plasmaspuiten vereiste hoeveelheden (minimaal 50 g/test), werd ervoor geopteerd om enkele van de voorgaande parametercombinaties te extrapoleren naar een meer volumineuze MA techniek, i.e. de attritor (figuur 6.2). Indien wordt uitgegaan van identieke poedermengsels, dezelfde kogels, een gelijke kogels/poeder gewichts-verhouding en een inerte atmosfeer, is het volgens L. Lu voldoende om, bij een voor attritie conventionele rotorsnelheid (200 à 400 t/min), de procestijd ten opzichte van de excentrische molen te verdubbelen om tot gelijkaardige agglomeraateigenschappen te komen [98LU]. Deze bevindingen werden voor beide Ni20Cr-smeermiddel combinaties gestaafd op basis van testen met 10 en 15 vol.% smeermiddel in de initiële poedermengsels, een inerte Ar atmosfeer in de attritor, een rotorsnelheid van 350 t/min en procestijden van respectievelijk 16 u voor de Ni20Cr-BN en 24 u voor de Ni20Cr-CaF₂ systemen. Voor alle parametercombinaties werd het eindstadium van het MA proces bereikt. De Ni20Cr-CaF₂ agglomeraten zijn iets groter en de Ni20Cr-BN agglomeraten iets kleiner dan hun soortgenoten die via de excentrische molen werden bekomen (vergelijk tabel 6.3 met figuur 6.6). De theorie van Lu wordt dus bij benadering bevestigd. Alle gemiddelde agglomeraatgroottes zijn binnen het voor plasmaspuiten geëigende interval gelegen (20 à 60 µm). De overeenstemmende agglomeraten werden dan ook als voeding voor het plasmaspuiten aangewend (§ 6.3).

aard	gehalte	10 vol. %	15 vol. %
BN		49	36
CaF ₂		37	28

Tabel 6.3: Gemiddelde groottes van de via attritie bekomen Ni20Cr-smeermiddel agglomeraten in functie van de aard en het gehalte van het smeermiddel.

^(6.1) Het ‘schijnbare’ vormt hier de voorbode van de structurele en tribologische karakterisatie van de Ni20Cr-smeermiddel lagen, waarbij wel substantiële hoeveelheden van de smeermiddelen werden teruggevonden (§ 6.3 en 6.4).

De agglomeratie van hoofdzakelijk metallische poedermengsels kan worden uitgevoerd via het mechanisch legeren, een hoog-energetisch maalproces. Wat betreft de hier bestudeerde Ni₂₀Cr-CaF₂ en Ni₂₀Cr-BN systemen, laat deze techniek toe om reeds tijdens de agglomeratie een lamellaire smeermiddelverdeling te induceren. Bovendien laat de hoge vervormingsenergie, die tijdens het mechanisch legeren in de agglomeraten wordt geaccumuleerd, toe om een verhoogde kwaliteit van de resulterende plasmagespoten deklagen te bekomen.

Voornamelijk de invloed van de procestijd en de aard en de concentratie van het smeermiddel werden bestudeerd. Bij mechanisch legeren met een excentrische molen werd voor de Ni₂₀Cr-BN systemen en voor smeermiddelconcentraties van 3 tot 20 vol.% een afdoende agglomeratie bekomen na 8 u legeren. Voor de Ni₂₀Cr-CaF₂ combinatie kan een procestijd van 12 u. als afdoende worden beschouwd. Beide smeermiddelen blijken een rol als proces controlerend additief (PCA) te vervullen, waarbij de gehanteerde concentraties toelaten om de bestaande beschrijvingen en modellen ten aanzien van het mechanisch legeren met PCA's te extrapoleren.

De agglomeratie voor plasmaspuiten werd uitgevoerd met behulp van een ander type molen, i.e. een attritor. Dit bleek noodzakelijk te zijn om binnen een redelijk korte tijd een voor het plasmaspuiten voldoende poedervolume te bekomen. Teneinde gelijkaardige agglomeraateigenschappen te verkrijgen, blijkt het voor conventionele rotorsnelheden van de attritor voldoende te zijn om de procestijd ten opzichte van de excentrische molen te verdubbelen en de overige parameters constant te houden. Ni₂₀Cr-CaF₂ en Ni₂₀Cr-BN agglomeraatpoeders met 10 en 15 vol.% smeermiddel werden overeenkomstig deze procedure aangemaakt en als voeding voor het plasmaspuiten aangewend.

6.3. Agglomeraten worden deklagen

6.3.1. De prehistorie

De plasma-installatie, de aard en de voorbehandeling van het substraat waren voor de Ni20Cr-smeermiddel lagen identiek aan deze die werden gebruikt voor de productie van de Cr₂O₃-CaF₂ lagen (§ 5.3.1).

In tegenstelling tot de situatie bij het spuiten van de Cr₂O₃-CaF₂ lagen, dienden de substraten echter een voorverwarming te ondergaan om een afdoende hechting van de Ni20Cr lagen te bekomen. De voorverwarming werd uitgevoerd door het substraat doorheen het ontstoken plasma te bewegen. Een voorverwarming tot 100°C bleek voldoende te zijn om de beoogde hechting te realiseren. De vereiste mate van voorverwarming is afhankelijk van het verschil in thermische uitzetting tussen het substraat- en deklaagmateriaal, de thermische geleiding van de betrokken materialen, de mate van smelting en de snelheid van de deeltjes bij impact met het substraat enz. Voor een beschrijving van de mechanismen die de hechting van een thermisch gespoten deklaag aan het substraat bepalen, wordt verwezen naar § 2.2.2.2 en [96HEI, 95RIC, 94GUI, 93BER, 93MUR].

6.3.2. Ni20Cr lagen tonen de weg

In navolging van de procedure voor de optimalisatie van de spuitparameters voor de Cr₂O₃-CaF₂ lagen (§ 5.3), werd ook voor de Ni20Cr-smeermiddel lagen uitgegaan van een optimalisatie van de spuitparameters voor het zuivere matrixmateriaal. Daar waar voor de Cr₂O₃-CaF₂ lagen deze route werd gekozen in functie van een te bekomen lamellaire structuur voor beide fasen (cf. veronderstelling smeltgedrag), wordt voor de hier bestudeerde Ni20Cr-smeermiddel combinaties enkel gestreefd naar een volledige smelting van de Ni20Cr matrix bij impact met het substraat. De lamellaire uitspreiding van de smeermiddelen werd reeds impliciet geïnduceerd via het mechanisch legeren (§ 6.2). Een goede uitspreiding van de metallische matrix zal dus automatisch tot de beoogde lamellaire deklaagstructuur leiden.

Uitgaande van enkele literatuurgegevens en de expertise op MTM met betrekking tot het plasmaspuiten van Ni₃Al verbindingen, werd, op basis van enkele preliminaire spuittesten, op zoek gegaan naar geschikte parameters voor het plasmaspuiten van zuivere Ni20Cr lagen. De primaire evaluatie van de deklagen verliep hierbij visueel (losliggend poeder, overmatig smelten van het substraat, homogeniteit, ...). Vervolgens werden de geselecteerde sets verder verfijnd op basis van een kwantitatieve studie van de porositeit en het oxidegehalte in de deklaagsneden. Oxidatie bleek immers onvermijdelijk te zijn, ondanks een grondige spoeling van de spuitkamer met Ar. Vermits oxides aan de lamelgrenzen de mechanische eigenschappen en de corrosieresistentie kunnen ondermijnen, dient een minimaal oxidegehalte te worden nagestreefd. Om een analyse van het oxidegehalte via beeldverwerking mogelijk te maken, diende na schuren en polijsten [94BLA] een ZnSe interferentielaag op de te analyseren deklaagsneden te worden aangebracht. De meetresultaten voor de oxides bleken hierbij alsnog zeer onnauwkeurig en niet betrouwbaar te zijn [98VAN]. Wat betreft de porositeit werden geen significante verschillen tussen de verschillende deklagen waargenomen. Een verdere selectie van de meest geschikte spuitparameters diende dan ook op een kwalitatieve basis te

worden verdergezet. De lamellaire uitspreiding en de mate van oxidatie werden geanalyseerd in functie van de spuitparameters, hetgeen uiteindelijk resulteerde in de selectie van twee geoptimaliseerde sets spuitparameters, één bij een werkomgeving van 1 bar Ar en één bij 0.4 bar Ar. De tweede leverde in vergelijking tot de eerste set een lagere porositeit aan het deklaag-substraat grensvlak op en zou dus toelaten om een betere hechting te bekomen (hogere impactsnelheden omwille van de lagere druk). Dit werd echter niet kwantitatief geverifieerd. Via de tweede set spuitparameters werd echter een minder gunstige lamellaire uitspreiding ten opzichte van de eerste set bekomen [98VAN]. Er werd dan ook voor geopteerd om voor het plasmaspuiten van de zuivere Ni20Cr lagen gebruik te maken van de eerste set (tabel 6.4). Deze set spuitparameters geldt als referentie voor de optimalisatie van het plasmaspuiten van de Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN lagen.

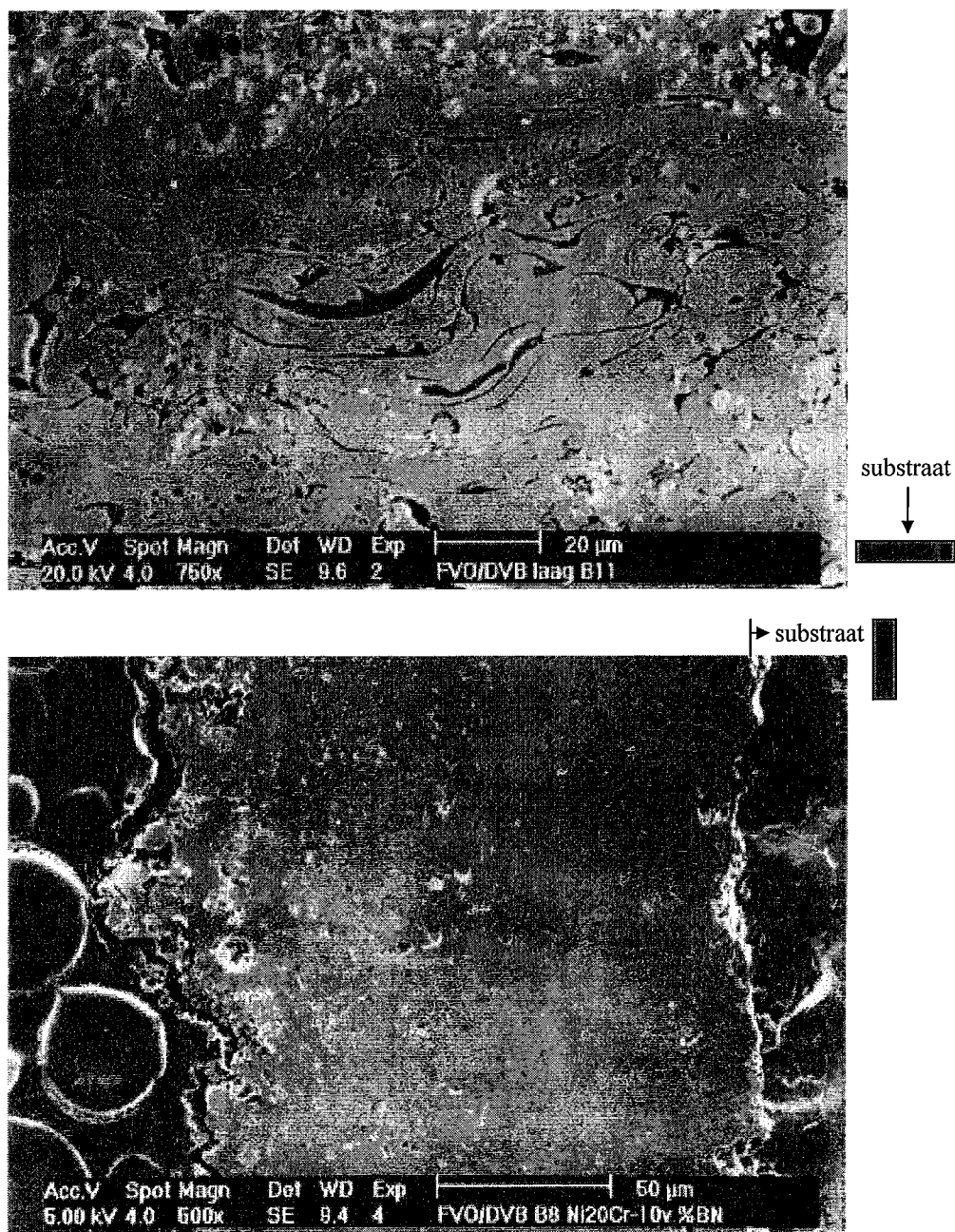
6.3.3. Een multifasige lamellaire wereld

Uitgaande van de geoptimaliseerde set spuitparameters voor zuivere Ni20Cr lagen, (tabel 6.4) werd op zoek gegaan naar een set die toelaat om mechanisch gelegeerde Ni20Cr-smeermiddel agglomeraten tot deklagen met een hoge kwaliteit te verwerken. Analooq aan de gevolgde procedure voor de Cr₂O₃-CaF₂ lagen (§ 5.3.3) werden met alle agglomeraatpoeders (10 of 15 vol.% CaF₂ of BN in een Ni20Cr matrix, cf. § 6.2.3) lagen gespoten met de referentieset en enkele variaties hierop. De resulterende deklagen werden kwalitatief geëvalueerd op basis van metallografische sneden loodrecht op het deklaagoppervlak. Porositeit, oxidegehalte, lamellaire uitspreiding en defectinhoud werden als criteria aangewend. Voorbeelden van dergelijke sneden worden weergegeven in figuur 6.7.

Voor de Ni20Cr-CaF₂ lagen (bovenaan) wordt een homogene segregatievrije microstructuur waargenomen. De CaF₂ deeltjes zijn waarneembaar. De homogeniteit is een rechtstreeks gevolg van de homogene CaF₂ verdeling in de betreffende mechanisch stabiele agglomeraten, ondanks dat hierin de CaF₂ aanwezigheid niet rechtstreeks kon worden waargenomen (§ 6.2). Het is immers weinig waarschijnlijk dat het CaF₂ tijdens het MA een niet-evenwichtsreactie met het Ni20Cr en/of de omgeving zou ondergaan, om vervolgens tijdens het plasmaspuiten terug te precipiteren in een lamellaire vorm. Een lamellaire homogene CaF₂ verdeling in de agglomeraten is in deze zin de enige logische oorsprong van de homogene en lamellaire smeermiddel-

primair plasmagas	D _p	40 l/min Ar
secundair plasmagas	D _s	4.0 l/min H ₂
totaal plasmagasdebiet	D _t	44.0 l/min
verhouding primair t.o.v. secundair gasdebiet	D _p /D _s	10
boogstroom	I	450 A
boogvermogen	W	27 kW
draaggasdebiet	D _d	4 l/min Ar
poederdebiet	D _v	55 g/min
sputafstand	Z	110 mm
voorverwarming		ja, tot ± 100°C
omgeving	p _{atm}	Ar 1 bar

Tabel 6.4: Geoptimaliseerde parameters voor het plasmaspuiten van zuiver Ni20Cr poeder (korrelgrootte tussen 5.6 en 45 µm). De poederinjectie verliep via twee poorten, loodrecht op de as van het plasma en met een oriëntatie van 90° ten opzichte van elkaar.



Figuur 6.7: SEM beelden van sneden doorheen een plasma-gespoten Ni20Cr-CaF₂ (boven) en een Ni20Cr-BN deklaag (onder). (Ni20Cr: licht grijs, smeermiddel: donker grijs, poriën: zwart)

verdeling in de Ni20Cr-CaF₂ deklagen. Het uitrukken van CaF₂ deeltjes tijdens de metallografische preparatie, met een schijnbare verhoging van de porositeit en verlaging van de smeermiddelconcentratie tot gevolg, doet zich bij de Ni20Cr-CaF₂ lagen in veel mindere mate voor dan bij de Cr₂O₃-CaF₂ lagen. Dit kan o.a. worden verklaard op basis van de sterke mechanische Ni20Cr-CaF₂ verankering die door het mechanisch legeren wordt geïnduceerd. Een sterkere Ni20Cr-CaF₂ ten opzichte van Cr₂O₃-CaF₂ adhesie en gelijkaardige grensvlakfenomenen kunnen hierbij evenzeer een rol spelen, maar hierover kan geen verder uitsluitsel worden gegeven.

In de Ni20Cr-BN lagen (figuur 6.7, onderaan) komen de BN deeltjes nog steeds niet tot uiting. EDS analyse toonde echter aan dat in bepaalde poriën wel sporen van het BN aanwezig zijn. De fijnere uitgangsstructuur van het BN in vergelijking met het CaF₂ (tabel 6.1) en het verschil in hun smerend karakter liggen vermoedelijk aan de basis van het geobserveerde gedrag. Het BN wordt veel fijner uitgespreid in de agglomeraten (§ 6.2) en dus eveneens in de deklagen. Deze veel fijnere verspreiding zal tijdens de metallografische preparatie van de sneden ook sneller leiden tot een uitwrijven van de smeermiddeldeeltes, met de hiervoor beschreven LOM waarnemingen als gevolg. De EDS metingen en de karakterisatie van de sleetsporen (zie § 6.4) tonen echter aan dat het BN nog in substantiële hoeveelheden aanwezig is in de plasmagespoten deklagen.

Wat betreft de invloed van de spuitparameters moet eerst en vooral worden opgemerkt dat initieel de lagen werden gespoten op basis van de geoptimaliseerde parameters voor het zuivere Ni20Cr (tabel 6.4). Analyse van de sneden toonde echter aan dat een gedeelte van de agglomeraten slechts gedeeltelijk was gesmolten bij impact. Dit gedrag kan worden toegeschreven aan de grotere afmetingen van de agglomeraten in vergelijking met het zuivere Ni20Cr poeder (cf. tabel 6.1 en tabel 6.3), waardoor voor een volledige smelting meer energie vereist is. Om hieraan tegemoet te komen, werd besloten om het vermogen van het plasma te verhogen. Hiertoe werd de boogstroom verhoogd tot 470 A, resulterend in een vermogen van 29 in plaats van 27 kW. Dit leverde inderdaad een verbeterde lamellaire uitspreiding op, onafhankelijk van de aard en de concentratie van het smeermiddel.

Ondanks het voorafgaand spoelen van de spuitkamer met Ar, werd nog steeds een sterke gevoeligheid voor oxidatie waargenomen. Slechts mits herhaald spoelen van de spuitkamer met Ar, bleek een substantiële reductie van de oxidatiegraad van de lamelgrenzen mogelijk te zijn. Daar de gebruikte spuitkamer niet 100% lekvrij blijkt te zijn, treedt een permanente zuurstofinfiltratie op, die slechts mits grondige en continue Ar spoeling kan worden gereduceerd.

Verder werd enkel de invloed van een verhoging van het poederdebiet (+ 35 g/min) en het draaggasdebiet (+ 1 of 2 l/min) onderzocht. Beide wijzigingen ten opzichte van de referentieset (bij 29kW, cf. supra) bleken geen noemenswaardige wijziging in de microstructuur op te leveren. Dit kan o.a. worden verklaard op basis van de vrij hoge thermische geleiding van Ni20Cr (20.9 W/mK). Hierdoor wordt een snelle smelting van het deeltje bekomen en zal de mate van doorsmelting van het deeltje bij impact op het substraat minder afhankelijk zijn van het traject dat het deeltje doorheen het plasma volgt. Zoals echter in § 2.2.2.2 werd aangegeven, zullen verschillende parameters in synergie het smeltgedrag van de deeltjes bepalen.

Er wordt van uitgegaan dat de homogene verdeling van het smeermiddel in de agglomeraten een relatief materiaalverlies van de ene component ten opzichte van de andere beperkt (§ 6.2). Door de gelijkmatige verdamping aan het agglomeraatoppervlak en de fijne dispersie van het smeermiddel in de agglomeraten, zal het verdampingsfront beide componenten in evenredige mate ontbinden. Er wordt met andere woorden van uitgegaan dat de smeermiddelconcentratie in de deklagen identiek is aan deze in de agglomeraten; vermits deze laatste reeds identiek werd verondersteld aan deze van het initiële poedermengsel, wordt voor de Ni20Cr-smeermiddel systemen dus gepostuleerd dat $C_s^i = C_s^a = C_s^d$.

Globaal gezien kan uit het voorgaande worden geconcludeerd dat, onafhankelijk van de aard en de concentratie van het smeermiddel, de spuitparameters die als optimaal voor het spuiten van zuivere Ni20Cr lagen worden aanzien (tabel 6.4) eveneens geschikt zijn voor het plasmaspuiten van de Ni20Cr-smeermiddel agglomeraten, op voorwaarde dat het plasmavermogen wordt opgetrokken tot 29 kW. Dit kan worden gerealiseerd via een verhoging van de boogstroom tot 470 A. Een bijkomende voorwaarde is dat in een afdoende Ar spoeling wordt voorzien.

Uitgaande van de in § 6.2 besproken agglomeraten werd op zoek gegaan naar de parameters die toelaten om op een adequate wijze plasmagespoten Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN deklagen met een homogene en zo defectvrije mogelijke microstructuur te bekomen. Er werd aangetoond dat de parameterset die een goede lamellaire microstructuur voor zuivere Ni20Cr lagen oplevert, kan worden aangewend voor het plasmaspuiten van de Ni20Cr-smeermiddel lagen, op voorwaarde dat het plasma-vermogen licht wordt opgetrokken en dat in een zeer goede inerte gasspoeling wordt voorzien. De dusdanig bekomen parameterset (tabel 6.4 met $I = 470\text{ A}$ en $W = 29\text{ kW}$) wordt dan ook als referentie voorgesteld voor het plasmaspuiten van Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN deklagen op basis van mechanisch gelegeerde agglomeraten.

6.4. Zelfsmerende Ni20Cr-smeermiddel lagen

6.4.1. In het systeemconcept gekaderd

De *apparatuur* en de *methode* die werden aangewend voor het bepalen van de wrijvingscoëfficiënt en de slijtage van de plasmagespoten Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN lagen zijn identiek aan deze die werden gebruikt voor de analyse van Cr₂O₃-CaF₂ lagen (§ 5.4.1). Voor het bepalen van de wrijvingskrachten wordt gebruik gemaakt van een reciprocerende tribometer met ingebouwde verwarmingseenheid. De slijtage wordt opgemeten met behulp van een Rodenstock laserprofilometer.

Wat betreft de *systeemparameters* werden, ten opzichte van de voor het Cr₂O₃-CaF₂ systeem gebruikte parameters (tabel 5.9), enkel de amplitude A_r en de frequentie f van de reciprocerende beweging aangepast. A_r werd gewijzigd op basis van een studie van de grootte van de smeermiddelgebieden in deklaagsneden loodrecht op het oppervlak van de Ni20Cr-CaF₂ lagen (figuur 6.7 bovenaan) (voor de Ni20Cr-BN lagen waren de BN gebieden niet te onderscheiden, cf. figuur 6.7 onderaan). De maximale grootte van de CaF₂ gebieden werd ingeschat. Rekening houdend met het criterium dat een slijtagetest representatief moest zijn voor de gehele deklaag en niet voor de individuele componenten, werd een afstand van 10 maal deze maximale grootte als amplitude vooropgesteld, hetgeen resulteerde in $A_r = 500 \mu\text{m}$. Dit liet toe om, zonder destabilisatie van het toestel, f te verhogen tot 2 Hz.

Voor het tegenlichaam (TL) wordt een beroep gedaan op corundum kogels met een doormeter van 10 mm. Deze beslissing wordt mee ondersteund door de waarneming van Dellacorte dat de aard van het TL moet aangepast zijn aan de aard van het smeermiddel in functie van de temperatuur, hetgeen voor CaF₂ houdende lagen en voor testen op hoge temperatuur tot dezelfde keuze leidde [96DEL].

Het behoud van de voor de Cr₂O₃-CaF₂ lagen gehanteerde testduur (10.000 cycli) en van de meetmomenten is gebaseerd op de waarneming dat voor beide testtemperaturen, i.e. kamertemperatuur (KT) en 400°C, en voor alle initieel bestudeerde Ni20Cr en Ni20Cr-smeermiddel lagen een stabilisatie van de wrijving werd bekomen na ten laatste 7000 cycli. De testduur van 10.000 cycli en de positie van de meetmomenten was in deze zin toereikend. De testtemperatuur van 400°C werd weerhouden op basis van de in § 3.1.5 vermelde temperaturen voor het smeren met CaF₂ en BN als vaste smeermiddelen. De testen bij kamertemperatuur werden uitgevoerd ter referentie.

Omwille van identieke redenen als deze die werden vermeld in § 5.4.2 werden de te testen deklaagoppervlakken vooraf geschuurd en gepolijst conform de standaarden voor de metallografische preparatie van thermisch gespoten metallische materialen [94BLA]. Na voorbehandeling werd via een puntlas een thermokoppel voor temperatuurscontrole aan één van de hoekpunten van de testmonsters bevestigd. In tegenstelling tot de waarneming bij de Cr₂O₃-CaF₂ lagen (§ 5.3), werd na het polijsten van de Ni20Cr-CaF₂ lagen geen uitrukken van de smeermiddeldeeltes genoteerd, waardoor de meetresultaten als volledig representatief voor de deklaag en de gehele testperiode kunnen worden aanzien. Wat betreft de Ni20Cr-BN lagen konden de smeermiddeldeeltes niet worden gevisualiseerd. Omwille van de vermoede fijne smeermiddelverdeling kan er echter redelijkerwijze van worden uitgegaan dat er geen problemen qua representativiteit zullen optreden.

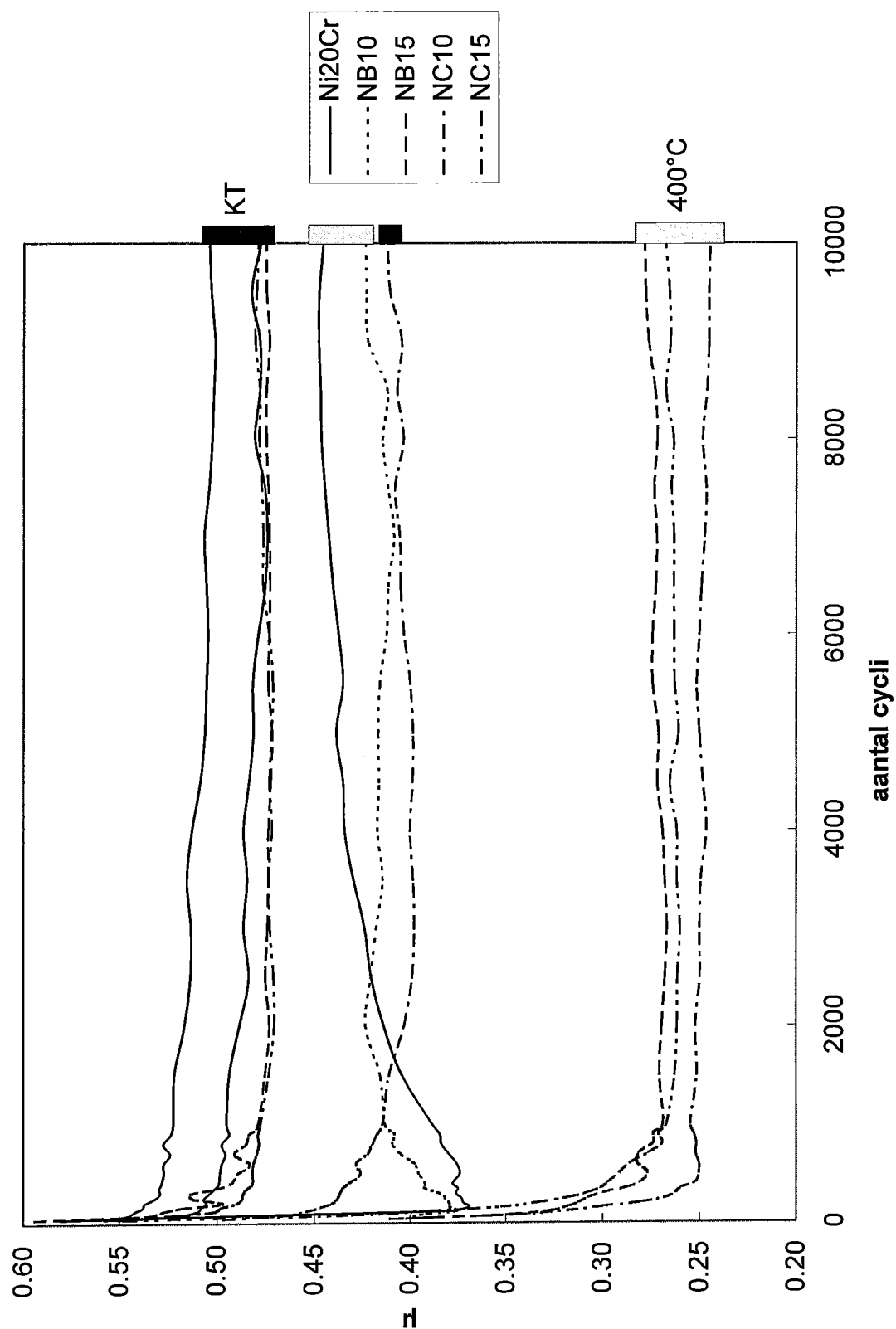
Wat betreft de instellingen van de Rodenstock profilometer werd, ten opzichte van de waarden vermeld in tabel 5.8, de grootte van het gemeten xy gebied aangepast naar $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ (kleinere sleetsporen). De andere parameters bleven behouden. Dit resulteerde in een hogere resolutie ten opzichte van de situatie voor de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen. Vermits enkel een onderlinge vergelijking van gelijkaardige (Cr_2O_3 of Ni20Cr gebaseerde) lagen wordt nagestreefd, doet deze wijziging geen afbreuk aan de bekomen tribologische data.

6.4.2. Wrijving en slijtage leveren het bewijs

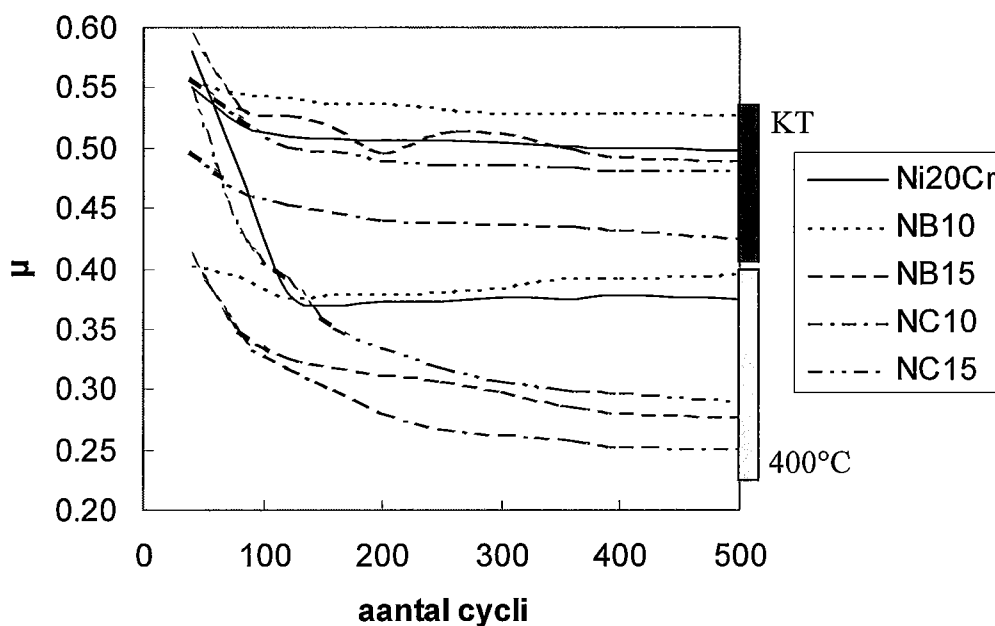
Voor de tribologische testen werden enkel lagen geselecteerd die werden gespoten met de geoptimaliseerde parameters voor zuiver Ni20Cr (tabel 6.4), waarbij voor het spuiten van de Ni20Cr-smeermiddel agglomeraten de boogstroom (I) werd verhoogd tot 470 A (cf. § 6.3). Een goede Ar spoeling werd steeds voorzien. De lagen worden aangeduid met codes NSXY, waarbij S het smeermiddel (C voor CaF_2 en B voor BN) en XY de initiële smeermiddelconcentratie weergeeft. Tabel 6.5 biedt een overzicht van de testparameters, de van belang zijnde deklaagparameters (de aard en het initieel gehalte C_s^i van het smeermiddel) en enkele tribologische deklaag-eigenschappen. Hun betekenis werd toegelicht in § 5.4.3. De overeenkomstige data zijn terug te vinden in appendix II, waar de gemiddelde wrijvingscoëfficiënten en de standaarddeviaties voor ieder meetmoment werden samengevat. In figuren 6.8 en 6.9 wordt het verloop van de gemiddelde wrijvingscoëfficiënt μ in functie van het aantal cycli weergegeven voor respectievelijk de totale testduur en voor de eerste 500 cycli. Alle data werden berekend op basis van drie testen met dezelfde parameters op drie willekeurig gekozen plaatsen op eenzelfde deklaagoppervlak.

constante parameters										
amplitudeA _f : 500 μm					tegenlichaam: corundum φ 10 mm					
frequentie f: 2 Hz					normaalbelasting L: 5N					
testduur: 10.000 cycli					RH: 50%					
temperatuur T: kamertemperatuur KT (± 23°C) en 400°C										
laag	Ni20Cr		NB10		NB15		NC10		NC15	
C _s ⁱ	0 v. %		10 v. % CaF ₂		15 .% CaF ₂		10 v. % BN		15 v. % BN	
	gem.	s _d	gem.	s _d	gem.	s _d	gem.	s _d	gem.	s _d
μ _{KTs}	0.551	0.041	0.558	0.006	0.594	0.029	0.497	0.042	0.557	0.027
μ _{KTe}	0.478	0.045	0.504	0.019	0.475	0.056	0.412	0.010	0.479	0.038
μ _{400s}	0.581	0.012	0.402	0.007	0.409	0.011	0.410	0.055	0.548	0.037
μ _{400e}	0.445	0.012	0.423	0.009	0.278	0.005	0.245	0.006	0.268	0.011

Tabel 6.5: Overzicht van de systeemparemeters en de relevante deklaageigenschappen voor de wrijving- en slijtagetesten uitgevoerd op Ni20Cr- CaF_2 (NC) en Ni20Cr-BN (NB) systemen (*gem.*: gemiddelde, *s_d*: standaarddeviatie, C_s^i : smeermiddelgehalte, μ_{KTs} : wrijvingscoëfficiënt μ bij K_T en 40 cycli, μ_{KTe} : μ bij K_T en 10.000 cycli, μ_{400s} : μ bij 400°C en 40 cycli, μ_{400e} : μ bij 400°C en 10.000 cycli).



Figuur 6.8: De wrijvingscoëfficiënt in functie van het aantal cycli voor de Ni20Cr, Ni20Cr-BN en Ni20Cr-CaF₂ deklagen getest met de systeemparameters vermeld in tabel 6.5: volledig overzicht (KT: kamertemperatuur).



Figuur 6.9: De wrijvingscoëfficiënt in functie van het aantal cycli voor de Ni20Cr, Ni20Cr-BN en Ni20Cr-CaF₂ deklagen getest met de systeemparemeters vermeld in tabel 6.5: de eerste 500 cycli. (KT: kamertemperatuur)

Bij kamertemperatuur wordt enkel voor laag NC10 een significant lagere wrijving ten opzichte van de andere lagen bekomen (tabel 6.5, appendix II). De andere smeermiddel houdende lagen vertonen over het volledige verloop van de testen wrijvingscoëfficiënten die binnen de $\text{gem.} \pm s_d$ waarden van de zuivere Ni20Cr laag zijn gelegen. Op NC10 na, vertonen de bestudeerde Ni20Cr-smeermiddel lagen dus geen zelfsmereend karakter bij kamertemperatuur. Ondanks het niet significante verschil in μ_{KTc} voor de meeste lagen, is het wel merkwaardig dat, op NB10 na, voor alle smeermiddel houdende lagen een stabilisatie van μ wordt bekomen na ± 2500 cycli, terwijl voor NB10 en de zuivere Ni20Cr laag slechts stabilisatie optreedt na ± 7000 cycli. Bij KT zijn het verloop ($d\mu/d(\text{aantal cycli})$) van NB10 en zuiver Ni20Cr quasi identiek. Wat betreft het eerste meetmoment (μ_{KTs} , na 40 cycli) bij KT vallen er ten opzichte van de voorgaande waarnemingen geen verschillen te noteren; enkel NC10 vertoont hier een significant lagere wrijving dan de zuivere Ni20Cr laag (figuur 6.9).

Bij 400°C vertonen NB15, NC10 en NC15 significant lagere waarden voor de stabiele wrijvingscoëfficiënt dan deze bekomen voor lagen NB10 en Ni20Cr. **Ten opzichte van zuiver Ni20Cr** wordt bij 10.000 cycli een **reductie met ongeveer 40%** bekomen (van ± 0.45 naar ± 0.26). Abstractie makend van het effect op de slijtage werd hiermee aangetoond dat **het mechanisch legeren van poedervormige basiscomponenten en het plasmaspuiten van de resulterende agglomeraten (cf. § 4.1) toelaat om zelfsmereende Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN lagen te bekomen.**

De gunstige invloed van de inbouw van smeermiddelen op de wrijving van Ni20Cr lagen uit zich niet enkel in de waarde van de stabiele wrijvingscoëfficiënt, maar komt eveneens duidelijk tot uiting in de inlooperperiode. Daar waar bij 400°C voor zuiver Ni20Cr een stabilisatietijd van ongeveer 5000 cycli wordt bekomen, is voor lagen

NB15, NC10 en NC15 de stabilisatie reeds na 1000 à 1500 cycli een feit. Wat betreft de initiële wrijving (μ_{KTs}) van deze lagen (figuur 6.9) worden duidelijk significante verschillen met zuiver Ni20Cr genoteerd voor lagen NB15 en NC10. Qua onderlinge verhoudingen vertoont laag NC10 een stabiele μ waarde die significant van deze voor NB15 en NC15 afwijkt, terwijl deze laatste twee lagen geen significant verschil vertonen. Qua stabilisatie worden er geen verschillen tussen NB15, NC10 en NC15 waargenomen.

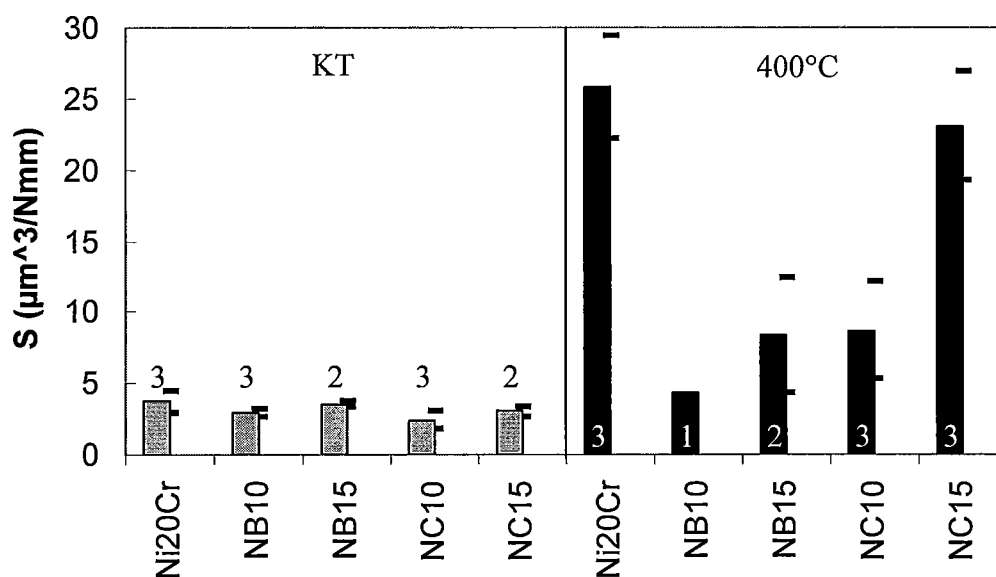
Laag NB10 vormt ook bij 400°C een buitenbeentje. Zowel qua inlooptijd (± 3000 cycli) als qua gemiddelde wrijvingscoëfficiënt vertoont ze waardes die zich tussen deze van de zuivere Ni20Cr en de andere smeermiddel houdende lagen situeren. Na initieel een duidelijk significant verschil met zuiver Ni20Cr te vertonen (μ_{KTs}), balanceert de wrijvingscoëfficiënt na stabilisatie op de grens van significantie met het zuivere Ni20Cr. In tegenstelling met de situatie bij KT, wordt echter geen gelijkenis in verloop waargenomen.

Bij een studie van de globale evolutie van de standaarddeviaties op μ (zie appendix II voor een algemeen overzicht) worden bij kamertemperatuur duidelijk lagere waardes bekomen voor de lagen met een smeermiddelgehalte van 10 vol.% (NB10 en NC10). De andere lagen vertonen na stabilisatie van μ een toename van de standaarddeviatie overeenkomstig de volgorde NC15, Ni20Cr, NB15. Bij 400°C vallen geen grote verschillen tussen de verschillende lagen te noteren.

De *slijtage* van de bestudeerde Ni20Cr en Ni20Cr-smeermiddel lagen wordt weergegeven in figuur 6.10. De slijtage wordt overeenkomstig vergelijking 5.6 uitgedrukt als het slijtagevolume (na 10.000 cycli) per eenheid afgelegde weg en normaalbelasting, berekend over de middelste helft van het sleetspoor (de uiteinden, waar de snelheid gelijk is aan nul, mogen niet bij de berekening worden betrokken, cf. § 5.4.1) Voor iedere laag werd een aantal sporen opgemeten overeenkomstig het in de balkjes vermelde cijfer, waarna voor iedere laag-temperatuur combinatie het gemiddelde (hoogte van de balkjes) en de standaarddeviatie werden bepaald (de streepjes boven en onder het gemiddelde vertegenwoordigen de waardes $gem. \pm s_d$). Dat bepaalde resultaten slechts op 1 of 2 metingen zijn gebaseerd, is te wijten aan de reeds in § 5.4.2 geduide nabijheid van impactkraters (cf. voetnoot ^(5,6)).

De *gemiddelde* waardes voor de slijtage geven bij KT aan dat alle smeermiddel houdende lagen slechts beperkt slijtageresistenter zijn dan de zuivere Ni20Cr laag. Het valt eveneens op dat NB10 en NC10, die qua standaarddeviaties op de wrijving reeds opvielen, ook een lagere waarde van de slijtage voor eenzelfde matrix-smeermiddel combinatie laten optekenen. Het valt ook op dat de CaF₂ houdende lagen slijtageresistenter zijn dan de BN houdende lagen. *Rekening houdend met de standaarddeviaties* op de slijtage, worden bij KT echter geen significante verschillen tussen de bestudeerde lagen waargenomen.

Bij 400°C wordt voor alle lagen een aanzienlijke toename van de slijtage ten opzichte van de situatie bij KT waargenomen. Een veel belangrijkere waarneming is echter dat bij 400°C alle smeermiddel houdende lagen een gemiddeld lagere slijtage dan de zuivere Ni20Cr laag vertonen. Dit betekent dat de reeds gunstige invloed die de additie van smeermiddeldeeltes op de wrijving van Ni20Cr lagen vertoonde, nu wordt aangevuld met een gunstige invloed op de slijtage. Tussen lagen NB15 en NC10 wordt bij 400°C geen significant verschil in slijtage waargenomen. Over het verschil met NB10 kan geen betrouwbare uitspraak worden gedaan vermits de slijtage van



Figuur 6.10: Gemiddelde (balkjes) en spreiding (streepjes: gem.±stdev.) van de slijtagemetingen op Ni20Cr, Ni20Cr-BN en Ni20Cr-CaF₂ deklagen, overeenkomstig de systeemp parameters vermeld in tabel 6.5. Het getal bij de balkjes geeft het aantal metingen per parametercombinatie aan. (KT: kamertemperatuur)

deze laag enkel kon worden bepaald op basis van één sleetspoor. Vanuit een totaal tribologisch concept, i.e. wrijving ‘en’ slijtage, wordt bij 400°C voor lagen NB15 en NC10 een volledig significante verbetering ten opzichte van de zuivere Ni20Cr laag bekomen, of met andere woorden:

Bij 400°C en mits controle van de aard en het gehalte van het smeermiddel leidt de additie van CaF₂ of BN smeermiddeldeeltes aan zuivere Ni20Cr lagen tot **zelfsmerende Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN lagen**. Deze vertonen zowel qua wrijving als qua slijtage een superieur gedrag ten opzichte van zuivere Ni20Cr lagen.

De grote verbetering qua wrijving ‘en’ slijtage doet verhoppen dat hiermee een industrieel competitief product werd bekomen. Gezien de oorspronkelijk beoogde toepassingen van deze zelfsmerende lagen, i.e. de combinatie van een hoge corrosieresistentie met een verbeterd tribologisch gedrag bij hoge temperaturen (cf. § 3.2.5.2 en § 6.1), is hiertoe nog wel de controle van de corrosieresistentie na inbreng van de smeermiddeldeeltes vereist (§ 6.1).

6.4.3. Zelfsmering naar de letter en de geest

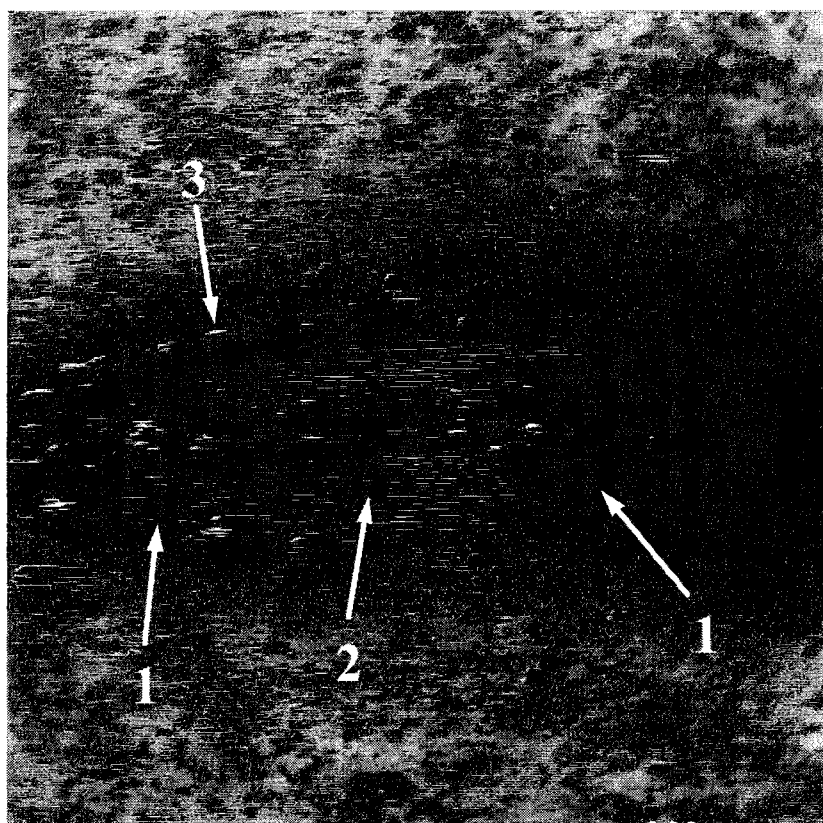
In deze paragraaf worden de mechanismen ontrafeld die op microscopische schaal de geobserveerde wrijving en slijtage van plasmagespoten Ni20Cr-BN en Ni20Cr-CaF₂ lagen kunnen helpen verklaren. Hiertoe werden de sleetsporen geanalyseerd met behulp van LOM, (BS-)REM, EDS en AES. Figuur 6.11.a (blz. 168) geeft de morfologie van een Ni20Cr-BN sleetspoor (REM gekoppeld aan de AES apparatuur) en beeld b een BS-REM detailopname (uiteinde sleetspoor, klassieke REM apparatuur) na een test op kamertemperatuur. Figuur 6.12. toont de analogieën voor een test op een Ni20Cr-CaF₂ laag bij 400°C, met dit verschil dat in beeld (b) een overzicht van het volledige sleetspoor wordt gegeven. Het is van belang te noteren dat bij beide

temperaturen het *uitzicht* van de sleetsporen *onafhankelijk* blijkt te zijn *van de aard van het geïncorporeerde smeermiddel*. Aangezien werd verwacht dat het al dan niet uitspreiden van de smeermiddelen de wrijving zou bepalen (cf. § 3.2), werd via AES een analyse doorgevoerd van de op de beelden te onderscheiden gebieden. Enkele typische meetresultaten voor de sporen bij 400°C worden, zowel voor een CaF₂ als een BN houdende laag, weergegeven in figuur 6.13. Tegelijkertijd lieten deze analyses toe om eventuele tribochemische omzettingen op te sporen, zoals waargenomen voor de Cr₂O₃-CaF₂ systemen bij 400°C. Als referentie werden eveneens enkele analyses van de oorspronkelijke gepolijste deklaagoppervlakken uitgevoerd. Voor de Ni₂₀Cr-CaF₂ combinatie werden de oorspronkelijke elementen teruggevonden, i.e. (Ni, Cr) en (Ca, F), waarbij duidelijk een onderscheid kon worden gemaakt tussen de Ni en Cr rijke gebieden (Ni₂₀Cr) en de Ca en F rijke gebieden (CaF₂). Voor de Ni₂₀Cr-BN combinatie werden over het gehele oppervlak enkel Ni en Cr gedetecteerd. Dit is vrijwel zeker te wijten aan een uiterst fijne verdeling van de BN deeltjes in de Ni₂₀Cr matrix (cf. § 6.2 en 6.3).

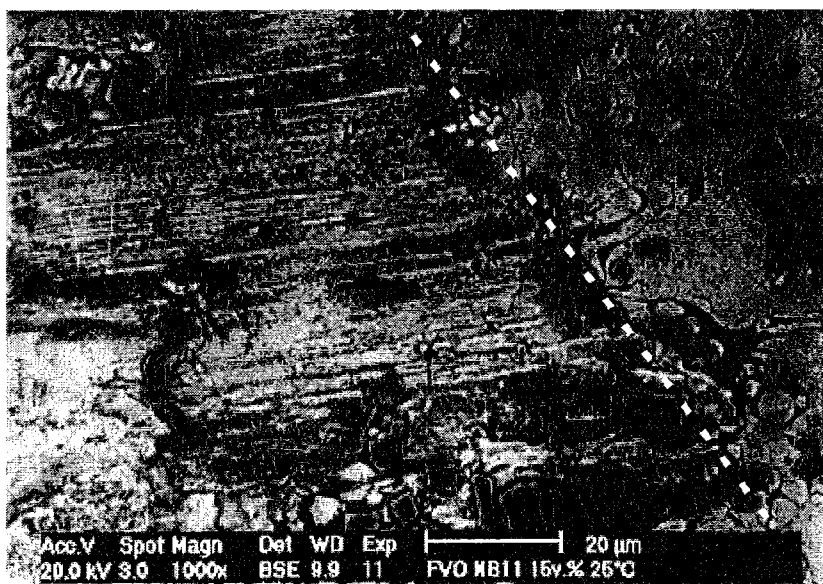
De sleetsporen na testen op kamertemperatuur. De sleetsporen bekomen na testen op KT vertonen aan de uiteinden een aantal vlekken bestaande uit een vlakke uitspreiding en ophoping van een bepaald materiaal (figuur 6.11.a, pijlen nr. 1); voor het overige worden ze gekenmerkt door een gegroefde morfologie (pijl 2). Er zijn eveneens een klein aantal slijtagedeeltjes aanwezig die zich in en aan de randen van het sleetspoor hebben vastgezet (pijl 3). Gelijkaardige slijtagedeeltjes werden losliggend aan de randen van de sleetsporen aangetroffen, maar ten behoeve van de metingen met de laserprofilometer werden deze van het oppervlak verwijderd (§ 5.4.1). Voor enkele slijtagetesten werd dit gerealiseerd met behulp van koolstofplakkers. Overeenkomstig EDS en AES metingen bestaan de slijtagedeeltjes hoofdzakelijk uit Ni, Cr en O (geoxideerd Ni₂₀Cr), waarbij voor sommigen eveneens sporen van het smeermiddel (Ca-F of B-N) worden teruggevonden. Wat betreft de via AES bepaalde samenstelling van het sleetspoor worden over het hele gebied elementen van het geoxideerde matrixmateriaal (Ni, Cr, O) en het smeermiddel ('Ca en F' of 'B en N') gedetecteerd. Op basis van de AES metingen kan er echter geen onderscheid tussen de matrix- en de smeermiddelgebieden worden gemaakt. De BS-REM detailopnames (bv. figuur 6.11.b: gebied aan het uiteinde van een sleetspoor, maar niet ter hoogte van de voormelde vlekken) tonen aan dat er een beperkte uitspreiding van een op het beeld donker gekleurd materiaal over een licht gekleurd basismateriaal is opgetreden. Het gehalte aan uitgespreid materiaal is merkkelijk hoger in de voormelde vlekken.

De sleetsporen van de *zuivere Ni₂₀Cr laag* worden voor de testen op kamertemperatuur gekenmerkt door eenzelfde gegroefde structuur als deze die in het centrum van de Ni₂₀Cr-smeermiddel lagen werd waargenomen. Er worden eveneens een beperkt aantal Ni-Cr-O slijtagedeeltjes in en aan de randen van het spoor teruggevonden. De in het voorgaande vermelde banden in de sporen en de 'vlekken' aan de uiteinden van de sleetsporen komen voor de zuivere Ni₂₀Cr laag echter niet tot uiting, hetgeen de aanwezigheid van het smeermiddel als oorzaak van hun verschijnen in de Ni₂₀Cr-smeermiddel lagen doet vooropstellen.

Wat betreft de slijtage van en/of adhesie aan het tegenlichaam (TL) werden voor de testen bij kamertemperatuur geen aanduidingen van slijtage of adhesie teruggevonden.

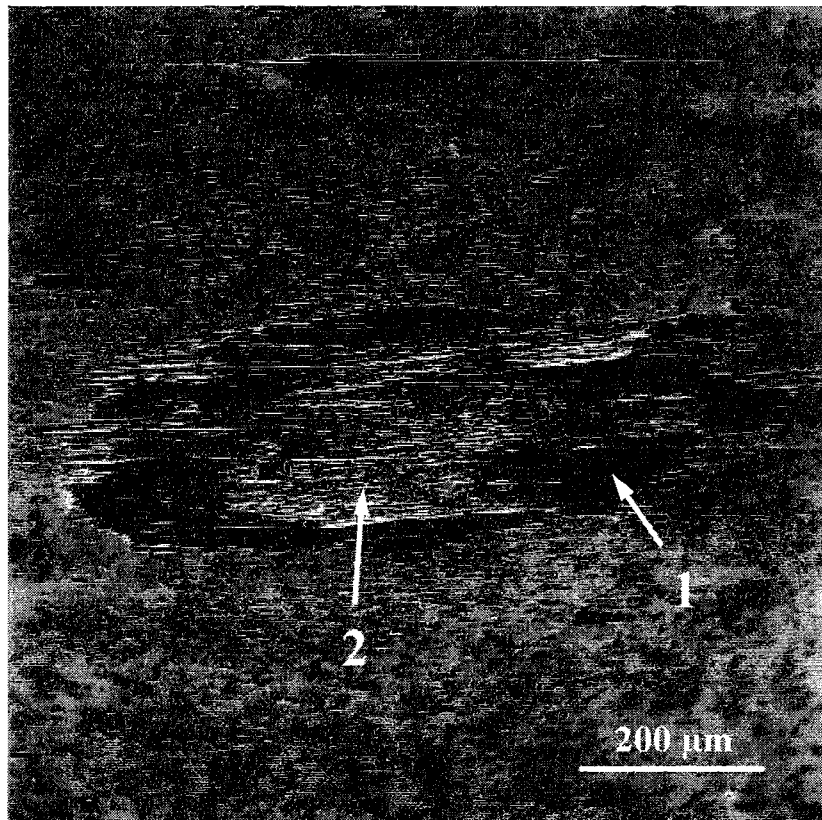


(a)

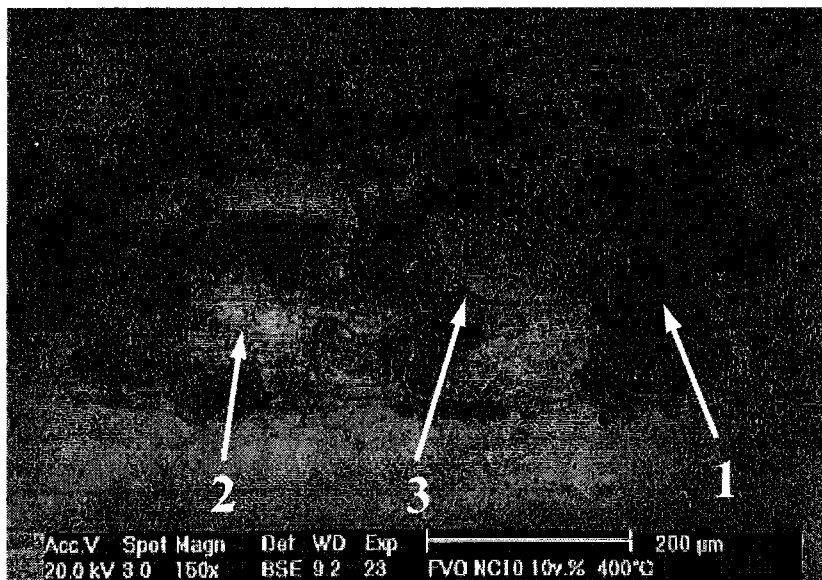


(b)

Figuur 6.11: (a) Morfologie van de Ni20Cr-BN sleetsporen na testen op kamertemperatuur (REM gekoppeld aan AES apparatuur) en (b) BS-REM detailopname aan een uiteinde van een gelijkaardig sleetspoor (links van de witte stippellijn). De beelden voor de Ni20Cr-CaF₂ lagen zijn analoog.

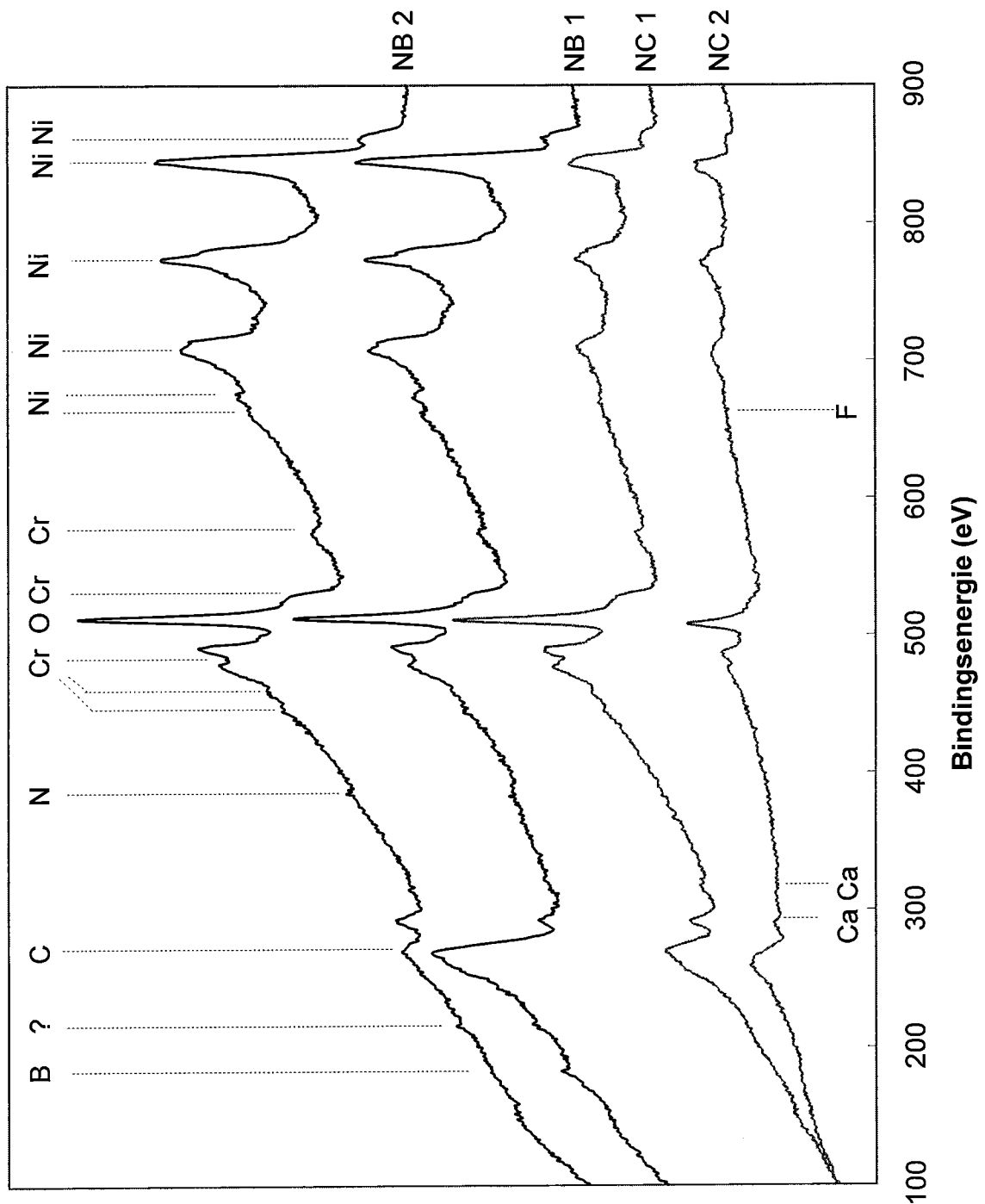


(a)



(b)

Figuur 6.12: (a) Morfologie van de Ni20Cr-CaF₂ sleetsporen na testen bij 400°C (REM gekoppeld aan AES apparatuur) en (b) BS-REM opname van een gelijkaardig sleetspoor. De beelden voor de Ni20Cr-BN lagen zijn analoog.



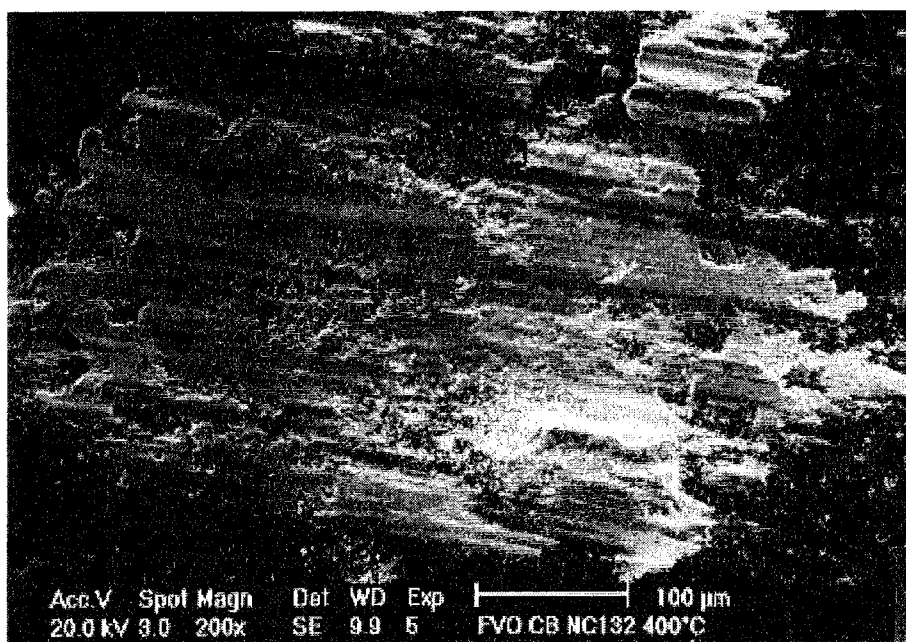
Figuur 6.13: Typische AES analyses van de verschillende gebieden in $\text{Ni}_{20}\text{Cr}-\text{CaF}_2$ en $\text{Ni}_{20}\text{Cr}-\text{BN}$ sleetsporen na testen bij 400°C (gebied 1: NC 1 en NB 1; gebied 2: NC 2 en NB 2; cf. figuur 6.12) (De verschuivingen (shifts) bij bepaalde metingen zijn te wijten aan elektrostatische oplading veroorzaakt door een slechte elektrische geleiding van het oppervlak.)

De sleetsporen na testen op 400°C. De sleetsporen van de Ni20Cr-smeermiddel lagen kunnen bij 400°C duidelijk worden opgedeeld in twee verschillende gebieden (figuur 6.12). De gebieden nr. 1 vertonen een vrij uniforme vlakke morfologie en worden bij BS-REM analyse hoofdzakelijk donker ingekleurd. Dergelijke gebieden zijn steeds terug te vinden aan de uiteinden van de sleetsporen (uiteinden van de beweging), komen eveneens frequent voor aan de andere randen van het sleetspoor en bevinden zich beperkt als (schier)eilanden in het centrum van de sleetsporen. Aan de randen van de sporen wordt veelal een lichte ophoping van deze gebieden waargenomen. Qua geometrie en positie lijken ze op een uitvergroete analogie van de bij kamertemperatuur waargenomen 'vlekken' (vergelijk de gebieden nr. 1 in figuren 6.11 en 6.12). Bij een meer gedetailleerde analyse van deze gebieden valt tenslotte nog op dat doorheen de donkere materie een aantal lichtere strepen lopen in de bewegingsrichting van het TL. De gebieden nr. 2 vertonen een veel ruwere gegroefde oppervlaktetopografie en situeren zich iets onder het niveau van de gebieden nr. 1. Dit laatste werd aangetoond via LOM. Bij BS-REM analyse worden de gebieden nr. 2 hoofdzakelijk licht ingekleurd, hetgeen erop wijst dat het materiaal aan de oppervlakte zwaarder moet zijn dan het materiaal dat de oppervlakte van de eerste soort gebieden uitmaakt. De gebieden nr. 2 situeren zich hoofdzakelijk in het centrum van de sleetsporen. Er worden quasi geen strepen van de donkere materie doorheen de lichtere materie gedetecteerd. De grenzen tussen de gebieden zijn op sommige plaatsen gescheurd (figuur 6.12.b, pijl 3). Abstractie makend van deze scheuren, wordt de lijnenstructuur, die in de bewegingsrichting wordt waargenomen, soms wel en soms niet in een volgend gebied doorgetrokken.

AES puntanalyses (figuur 6.13) tonen aan dat overal in een gebied nr. 1 zowel de matrixelementen (Ni, Cr) als de elementen van het smeermiddel worden teruggevonden ('Ca en F' of 'B en N'), evenals de steeds weerkerende O. In de gebieden nr. 2 worden echter geen sporen van het smeermiddel teruggevonden, tenzij op een aantal sterk gelokaliseerde plaatsen die omwille van een sterk verschillende kleurintensiteit werden geanalyseerd. Deze gelokaliseerde 'spots' situeren zich steeds in het grensvlak tussen een gebied type 1 en een gebied type 2. De AES analyses noch de BS-REM beelden van de Ni20Cr-CaF₂ sleetsporen kunnen uitsluitel geven over het al dan niet optreden van een CaF₂ reactie, zoals ze bij 400°C voor de Cr₂O₃-CaF₂ systemen werd waargenomen (§ 5.4.4). Het is echter duidelijk dat F in de Ni20Cr-CaF₂ sleetsporen aanwezig is en voorkomt in die gebieden waar schijnbaar een uitspreiding van een lichtere materie over een zwaardere materie heeft plaatsgevonden.

Overeenkomstig REM waarnemingen worden na de testen bij 400°C opvallend weinig slijtagedeeltjes teruggevonden in vergelijking tot de situatie bij kamertemperatuur. Dit geldt zowel in als aan de randen van de sleetsporen. Overeenkomstig EDS analyses bestaan deze deeltjes volledig uit Ni, Cr en O (geoxideerd Ni20Cr). In dit slijtageresidu worden geen sporen van de smeermiddelen teruggevonden.

De morfologie van de sleetsporen in de zuivere Ni20Cr lagen is voor de testen bij 400°C over de volledige oppervlakte identiek aan de oppervlaktetopografie die voor de gebieden nr. 2 in de smeermiddel houdende lagen wordt waargenomen. Er wordt eveneens een opvallend hogere hoeveelheid slijtagedeeltjes in en aan de randen van de zuivere Ni20Cr sleetsporen teruggevonden.



Figuur 6.14: REM beeld van de contactzone op het tegenlichaam na een wrijvings- en slijtagetest van laag NC15 bij 400°C.

Figuur 6.14 geeft voor de testen bij 400°C een karakteristiek REM beeld van het TL. Zowel voor de Ni20Cr-smeermiddel als de zuivere Ni20Cr lagen wordt via EDS een sterke adhesie van een Ni en Cr houdende verbinding teruggevonden. Bij de Ni20Cr-smeermiddel systemen werden echter geen sporen van de smeermiddelementen teruggevonden. Dit sluit nochtans hun aanwezigheid op de getransfereerde laag niet uit. Gezien de penetratiediepte van EDS elektronenbundels is het mogelijk dat een oppervlakkig smeermiddellaagje niet wordt gedetecteerd. AES analyses zouden hierover uitsluitsel kunnen bieden. Omwille van het reeds geleverde bewijs van zelfsmering en technische complicaties werd dit echter niet verder geanalyseerd.

Met vrij grote zekerheid kan worden gesteld dat voor de Ni20Cr-smeermiddel lagen zich bij 400°C in de gebieden nr. 1 een uitspreiding van het vaste smeermiddel (CaF_2 of BN) over het deklaagmateriaal heeft voorgedaan. Het kwantitatieve bewijs van zelfsmering (§ 6.4.2) wordt hiermee kwalitatief bevestigd. Een vrijzetten en het uitspreiden van het smeermiddel aan het aan wrijving onderhevige oppervlak vormt bij een testtemperatuur van 400°C de basis voor de, ten opzichte van zuivere Ni20Cr lagen, verlaagde wrijving en slijtage van Ni20Cr- CaF_2 en Ni20Cr-BN lagen:

De plasmagespoten Ni20Cr- CaF_2 en Ni20Cr-BN lagen zijn zowel naar de letter als naar de geest te definiëren als zelfsmarend materiaal.

De redenen voor het ontbreken van deze uitspreiding in de gebieden nr. 2 en de relatie tussen de geometrische positie van de onderscheiden gebieden en hun karakteristieken dient verder te worden geanalyseerd om een volledig beeld van het wrijving- en slijtagegedrag van de Ni20Cr-smeermiddel lagen te bekomen. Deze analyse en een verdere analyse van de verbanden tussen de tribologische data (§ 6.4.2) en de tribologische verschijnselen (§ 6.4.3) maken het onderwerp uit van de volgende paragraaf.

6.4.4. Verklaring verschuldigd

In een zuurstof bevattende omgeving wordt de toplaag van het Ni20Cr geoxideerd. Deze toplaag wordt bij iedere passage van het TL in meer of mindere mate doorbroken, waardoor steeds opnieuw vrij metallisch oppervlak in interactie treedt met het TL. Deze wisselwerking tussen oxide-breuk en -vorming wordt gecontroleerd door de mate van oxidatie en de mechanische eigenschappen van de oxidelaag, het deklaagmateriaal en het TL. De wisselwerking tussen oxide-breuk en -vorming zal in ruime mate het tribologisch gedrag van de lagen beïnvloeden [98BAH, 97ZHA]. Voor de testen uitgevoerd bij eenzelfde temperatuur werden echter geen verschijnselen waargenomen die op basis van deze wisselwerking kunnen worden verklaard. De huidige discussie zal zich beperken tot de invloed van temperatuur, aard en gehalte van het smeermiddel op het tribologisch gedrag, met de veronderstelling dat de voormelde oxidatieverschijnselen voor alle lagen in evenredige mate optreden.

Wrijving en slijtage bij kamertemperatuur. De bandenstructuren die in de sleetsporen na testen op kamertemperatuur (KT) werden waargenomen, het ontbreken van deze banden in de sleetsporen van de zuivere Ni20Cr laag en de overeenkomsten met de sporen na testen bij 400°C, laten vermoeden dat voor de smeermiddel houdende lagen een gedeeltelijke uitspreiding van het smeermiddel (grijze strepen) over de oppervlakkig geoxideerde Ni20Cr matrix heeft plaatsgevonden. Ter hoogte van de voormelde vlekken is een concentratie van het smeermiddel opgetreden. De door de AES metingen aangeduide vermenging van de matrix- en smeermiddel-elementen moet dus worden gerelateerd aan de te lage resolutie van de AES elektronenbundel ten opzichte van de grootte van de te onderscheiden gebieden, en dus niet aan het oplossen van de smeermiddelen in de Ni20Cr matrix. Combinatie met de BS-REM beelden geeft immers aan dat beide basiscomponenten, i.e. het matrixmateriaal en het smeermiddel, ook in het sleetspoor als afzonderlijke componenten zijn blijven bestaan. Zoals reeds werd vermeld, zijn deze analyses onafhankelijk van de aard van het smeermiddel. In functie van de moeilijkheden die vroeger werden ondervonden voor de BN detectie, lijkt dit des te merkwaardiger. Het uitduwen en uitspreiden van het smeermiddel zal echter, in vergelijking met de gepolijste sneden, een aanzienlijke verhoging van de door het BN bestreken oppervlak induceren met een verhoogde detectiewaarschijnlijkheid tot gevolg. Noch voor de Ni20Cr-BN lagen, noch voor de Ni20Cr-CaF₂ lagen komt de oorspronkelijke positie van de smeermiddeldeeltes duidelijk tot uiting. Daar waar dit voor de BN houdende lagen kan worden gerelateerd aan de fijne verdeling, is dit voor de duidelijk grotere CaF₂ gebieden (§ 6.3) minder evident. Misschien kan de wisselwerking tussen de smeermiddeluitspreiding en de morfologie van de plasmagespoten deklagen (de relatie tussen de driedimensionale oriëntatie van de individuele smeermiddeldeeltes en de tweedimensionale veruiterlijking in het vlak van het sleetspoor) dit deels verklaren. Een andere oorzaak kon tot nu toe niet worden aangewezen.

De sterk gegroefde sleetspoormorfologie en de slechts beperkte uitspreiding van het smeermiddel wijzen er op dat het smeermiddel niet de vooropgestelde functionaliteit kan vervullen. De afschuifsterkte van de smeermiddelen is nog te hoog om optimaal te kunnen functioneren (cf. temperatuurgevoeligheid van CaF₂ en BN, § 3.1.5) en de onderlinge verhoudingen tussen de mechanische eigenschappen van het smeermiddel versus het matrixmateriaal zijn nog niet van die aard dat een vlotte beweging naar en vrijzetting van het smeermiddel aan het te smeren oppervlak wordt bewerkstelligd (cf.

AJ-model, § 3.2.2). Hierdoor zal de wrijving vanwege de Ni20Cr matrix de globale wrijving overheersen, hetgeen de niet significante verschillen tussen de wrijvingscoëfficiënten van NB10, NB15, NC15 en deze van zuiver Ni20Cr doet begrijpen. Door de inadequate smering zal de slijtage zich globaal gezien gaan uiten als het gedrag dat voor zuiver Ni20Cr tot uiting komt. Het uitbreken en oxideren van Ni20Cr deeltjes en het inklemmen van deze deeltjes tussen sleetspoor en TL leidt tot een karakteristieke abrasieve slijtage (figuur 6.11.a) [92TYL]. Het ontbreken van een adhesieve slijtage is te wijten aan de verschillende aard van het TL (keramisch) en de lagen (metallisch). De oppervlakte-energie is hoger naarmate de samenstellingen van de contacterende materialen minder verwant zijn. Naarmate een hogere oppervlakte-energie wordt bekomen, daalt de kans op adhesie (cf. § 3.2.5.2).

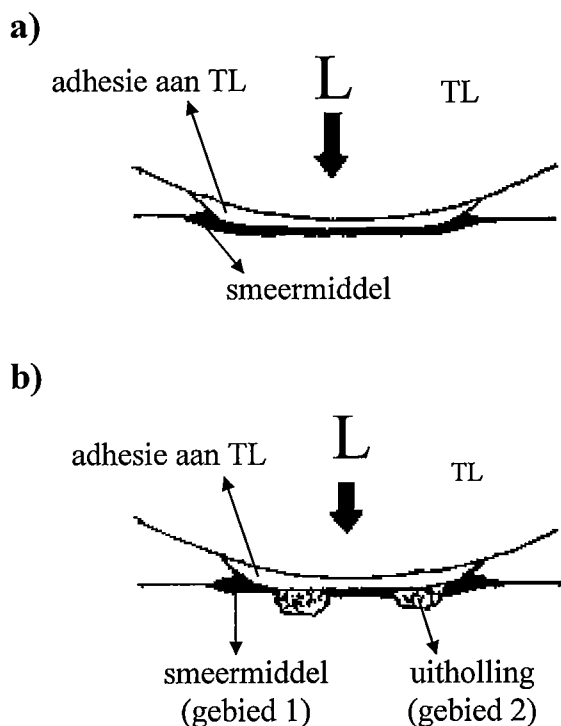
Voor NC10 wordt bij KT een significant lagere stabiele wrijvingscoëfficiënt en een gemiddeld lagere slijtage ten opzichte van de andere lagen waargenomen. De reden voor deze discrepantie met de andere smeermiddel houdende lagen is niet onmiddellijk duidelijk. In het sleetspoor wordt geen hogere mate van uitsmering waargenomen. Een door het AJ-model gesuggereerde onverwachte wijziging van de deklaageigenschappen die de aanvoer en de uitspreiding van het smeermiddel controleren, wordt hierdoor uitgesloten. Voor NC10 worden eveneens vrij lage standaarddeviaties op μ bekomen, hetgeen o.a. de homogeniteit van de smeermiddelverdeling bevestigt. De lagere μ waarde kan dus niet te wijten zijn aan het toevallig doorvoeren van alle 3 de testen in gebieden met een ongewoon hoge CaF_2 concentratie of een homogenere smeermiddelverdeling. De lage standaarddeviaties sluiten eveneens systematische apparatuur- of bedieningsfouten tijdens de tribologische testen uit. De enige denkpiste die hierdoor overblijft, is dat door een onbewuste wijziging van één of meerdere productieparameters een tribologisch gunstigere deklaagstructuur is ontstaan. Op basis van de hier bepaalde deklaageigenschappen kan echter geen oorzaak van deze eventuele wijziging worden aangewezen. Verdergezet onderzoek dient hierover uitsluitsel te geven.

Ondanks de veelal niet significante verschillen van μ , is het bij KT ook merkwaardig dat, op NB10 na, de smeermiddel houdende lagen een snellere stabilisatie ten opzichte van het zuivere Ni20Cr vertonen. Vermits alle andere systeemparemeters constant werden gehouden, kan dit verschil enkel te wijten zijn aan de aanwezigheid van de smeermiddelen. Het feit dat zij zich, ondanks de minder gunstige temperatuur, toch beperkt in het sleetspoor uitspreiden, vormt in vergelijking met de zuivere Ni20Cr lagen reeds een stabiliserende factor. Voor de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen werd een gelijkaardige versnelde stabilisatie waargenomen (§ 5.4.3), echter zonder dat hierbij een beperkte uitspreiding van het smeermiddel werd geobserveerd. De in § 5.4.5 vermelde redenering ten aanzien van de dalende afschuifspanning die bij een toenemend aantal belastingscycli vereist is om de dislocatiebeweging in CaF_2 te initiëren en vervolgens te onderhouden [97MAE], kan als bijkomende oorzaak voor de snellere stabilisatie van de CaF_2 houdende lagen worden vooropgesteld. Voor het BN (NB15) werden geen analoge verschijnselen gerapporteerd. Redelijkerwijze kan echter worden aangenomen dat ook hier bepaalde vermoeiingsfenomenen een rol zullen spelen. Zo zullen er bij een toenemend aantal cycli meer hexagonale BN kristalvlakken worden georiënteerd in het vlak van de beweging (slijtage resulteert in een beperkte vrijzetting en oriëntatie van het smeermiddel). Dit houdt automatisch in dat de globale afschuifspanning in het vlak van de beweging afneemt, met een gelijkaardig effect als dit bij CaF_2 tot gevolg.

Bij 400°C werd eveneens een sterk verschillend wrijvingsgedrag van NB10 ten opzichte van de andere smeermiddel houdende lagen waargenomen. Hier zal vermoedelijk de lage BN concentratie een rol spelen en de hogere verwantschap met het Ni20Cr verklaren. Hiervoor werd echter noch bij KT noch bij 400°C een aanwijzing in de sleetsporen teruggevonden.

Wat betreft de slijtage bij KT is het frappant dat de op basis van μ reeds aangevoelde betere performantie van de NC lagen in vergelijking met de NB lagen ook hierin tot uiting komt. Voor eenzelfde smeermiddelconcentratie C_s^i vertonen de CaF_2 houdende lagen een lagere slijtage. Bij de testen op 400°C is dit net omgekeerd. Voor eenzelfde smeermiddel blijkt een lagere C_s^i een gunstiger effect op de slijtage te vertonen, en dit zowel bij KT als bij 400°C. Deze effecten kunnen worden gekoppeld aan het verschil in mechanische eigenschappen tussen respectievelijk het matrixmateriaal en het smeermiddel en het effect van dit verschil op de globale performantie van de deklaag. De redeneringen die in § 3.2.3 en § 5.4.5 werden geformuleerd ten aanzien van de temperatuur- en C_s^d -afhankelijkheid van de mechanische eigenschappen blijven hierbij onverminderd geldig. Het is het samenspel tussen de invloed van de temperatuur, de aard en de concentratie van het smeermiddel dat zal moeten worden geoptimaliseerd om, in functie van de beoogde toepassing, tot het beste tribologische resultaat te komen. Hierbij wordt er dan van uitgegaan dat de productieparameters en de andere systeemp parameters werden constant gehouden.

Voor de testen bij KT dient nog de aanrijking van het smeermiddel in de vlekken aan de uiteinden van het sleetspoor te worden verklaard. Op basis van het door het AJ-model vooropgestelde smeringsmechanisme kan een 'afwijking van het verwachte vervormingspatroon' als mogelijke oorzaak naar voor worden geschoven. De aard van de reciprocerende beweging en de geometrie van het TL laten inderdaad vermoeden dat aan de uiteinden van de beweging een andere vervorming dan deze in het centrum zal optreden. Daar waar in het centrum van het sleetspoor een gelijkmatige beweging (constante snelheid) van het TL in het sleetspoor wordt geïnduceerd, zullen aan de uiteinden van de beweging extra krachten omwille van vertraging en versnelling worden geïnduceerd. Deze krachten uiteten zich in een gewijzigd vervormingspatroon en conform het AJ-model in een gewijzigde situatie ten aanzien van de aanvoer en vrijzetting van het smeermiddel. Wat betreft de wijzigingen in het vervormingspatroon werden voor de hier bestudeerde systemen (plasmagepoten smeermiddel houdende lagen) geen nadere literatuurgegevens teruggevonden. Theoretische studies die zich oriënteren op het effect voor isotrope éénfasige materialen (zie o.a. [88SOL]) geven aan dat ter hoogte van de keerpunten globaal een opwaartse kracht en dito vervorming wordt bekomen. Dit verklaart niet alleen de frequent geobserveerde toename van de walvorming aan de uiteinden van reciprocerende sporen (cf. figuur 5.42), maar geeft overeenkomstig het AJ-model inderdaad een verhoogde kans op uitdrijving van het smeermiddel aan. Het effect van de ophoping in combinatie met deze uitdrijving doet het ontstaan van de 'vlekken' aan de uiteinden van de sleetsporen verklaren.



Figuur 6.15: (a) *Ontstaan van de ophoging en de smeermiddellaag aan de randen van een sleetspoor bij het tribologisch testen van Ni20Cr-smeermiddel lagen bij 400°C en (b) het uithollen van gebieden nr. 2 (cf. figuur 6.12) onder invloed van abrasieve slijtagedeeltes.*

van de deklaag ten opzichte van het TL. In het centrum van het sleetspoor wordt dit dan aangevuld met de klassieke door het AJ-model beschreven aanvoer en vrijzetting van smeermiddel over het volledige sleetspoor. Daar waar dus initieel voor alle smeermiddel houdende lagen een relatief hoge Ni20Cr wrijving moet worden waargenomen (bij gebrek aan uitspreiding van het smeermiddel), zullen de voorgaande mechanismen vrij snel leiden tot een daling en stabilisatie van de wrijving. Deze evolutie van de wrijvingscoëfficiënt wordt bevestigd door de kwantitatieve resultaten, behalve voor laag NB10. De sleetsporen van deze laag vertonen nochtans een gelijkaardige morfologie als deze van de andere smeermiddel houdende lagen en kennen dus evenzeer een uitspreiding van het smeermiddel, i.e. BN. De verklaring voor de tragere stabilisatie en de hogere wrijvingscoëfficiënt kan worden gezocht bij de in § 3.1.1.3 besproken invloed van de dikte van de smeermiddellaag. Omwille van de lagere smeermiddel-concentratie kan de vereiste dikte voor een minimale wrijving niet worden gerealiseerd. Rekening houdend met de verlaagde wrijving voor NB15 kan worden gesteld dat het minimaal vereiste initiële BN gehalte C_s^i tussen 10 en 15 vol.% moet worden gesitueerd. Het verschil tussen de NB en de NC lagen moet hierbij worden gekoppeld aan het verschil in de aard van het smeermiddel. Het structurele smeermiddel BN kende omwille van zijn typische vlakkenstructuur reeds een verhoogde mate van uitspreiding tijdens de productie van de lagen (§ 6.2 en 6.3) en zal dus ook tijdens de tribologische testen een fijnere

Wrijving en slijtage bij 400°C.

Eenzelfde redenering gaat op voor de testen bij 400°C, maar omwille van de toegenomen plasticiteit van het deklaagmateriaal en de sterk verbeterde uitspreiding van beide smeermiddelen zullen de vlekken aan de uiteinden van de sleetsporen uitbreiden en in aantal toenemen (vergelijk respectievelijk figuur 6.11.a voor KT en figuur 6.12.a voor 400°C). De toegenomen plastische vervorming van de deklaag zal eveneens resulteren in een gelijkaardig effect aan de andere randen van het sleetspoor. De drijvende kracht wordt hier gevormd door de normaalbelasting vanwege het TL die, naarmate het TL verder in de laag doordringt, een toenemende vervorming van het deklaagmateriaal en dito uitdrijving van het smeermiddel induceert (figuur 6.15.a). Over bijna het volledige randgedeelte van het spoor ontstaat zodoende een gesmeerde opgehoopte rand die instaat voor een stabiele en lage wrijving bij de relatieve beweging

uitspreiding kennen, daar waar voor het mechanische smeermiddel CaF_2 en voor eenzelfde smeermiddelconcentratie een grovere en dikkere uitspreiding zal worden geïnduceerd. Voor de NC lagen bij 400°C bedraagt de optimale C_s^i maximaal 10 vol.%. Voor NC10 wordt immers een significant lagere wrijving dan deze voor NC15 bekomen.

Indien een optimale uitspreiding van de smeermiddelen in het sleetspoor wordt bekomen, zouden de wrijvingscoëfficiënten deze van de zuivere smeermiddelen moeten evenaren. Voor zuiver CaF_2 worden bij 400 à 500°C waarden tussen 0.2 en 0.4 en voor zuiver BN tussen 0.2 en 0.3 gerapporteerd (§ 3.1.5). Dit stemt inderdaad overeen met de gemeten waarden voor de Ni20Cr-smeermiddel lagen. De zelfsmerende Ni20Cr-BN en Ni20Cr- CaF_2 deklagen voorzien dus in een analoge smering als deze die via conventionele smeermiddellagen wordt bekomen.

Het ontbreken van de CaF_2 reactie die bij de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen werd waargenomen, kan vermoedelijk worden gerelateerd aan de verbeterde afvoer van de wrijvingswarmte doorheen de nu metallische matrix. Dit resulteert in lagere temperaturen in het contactpunt, waardoor de thermische initiatie van de omzetting minder waarschijnlijk wordt.

In de voorgaande discussie werd abstractie gemaakt van de gebieden nr. 2. Zoals aan de hand van figuur 6.12.a en lichtmicroscopische waarnemingen werd bewezen, situeert het oppervlak van deze gebieden zich iets lager dan het aan smering onderhevige oppervlak. Deze gebieden worden door het TL dus schijnbaar als holtes gezien (figuur 6.15.b). Deze holtes zijn vermoedelijk ontstaan door het preferentieel uitslijten van deze gebieden omwille van de opstapeling van abrasieve slijtagedeeltjes. Deze uitholling kan worden geïnitieerd via reeds aanwezige poriën of via door de wrijving geïnduceerde scheuren. In wezen is het TL in deze gebieden dus in contact met slijtagedeeltjes en wordt door de beweging van het TL een rollen en glijden van deze deeltjes, en dus een steeds toenemende abrasieve slijtage van deze gebieden bewerkstelligd. Omwille van de goede smering aan de randen van het sleetspoor, zal dit resulteren in een toenemende slijtage in het centrum van het spoor, zowel qua oppervlakte als qua diepte. Het TL wordt dan door de randen van het sleetspoor gedragen.

De scheuren die tussen de gebieden in de Ni20Cr-smeermiddel lagen werden waargenomen (figuur 6.12.b, pijl 3), zijn vermoedelijk een 'schijn'effect omwille van het profielverschil en eventueel een verhoogde abrasieve werking in de hoeken van de holtes. De abrasieve groeven die hier en daar van een gebied in een naburig gebied lijken over te lopen, zijn te wijten aan slijtagedeeltjes die in de eindfase van de test nog uit een gebied nr. 2 werden gestoten en zodoende een sleetspoor in een volgend gebied achterlieten.

De geleidelijke vervanging van gebieden nr. 1 door gebieden nr. 2 in het centrum van de sleetsporen zou zich moeten uiten in een geleidelijke wijziging van de wrijvingscoëfficiënt. Het exacte effect zal o.a. afhangen van de relatie tussen het verlies aan contactoppervlakte met het TL (verlaging van de wrijving) en de wrijving vanwege de in de holtes opgestapelde slijtagedeeltjes. Dit laatste wordt o.a. gecontroleerd door de mate waarin deze deeltjes door het smeermiddel worden ingekapseld, bv. bij hun overgang van een gebied 2 naar een ander gebied 2 via een gebied 1 of door contact met smeermiddeltjes in het oppervlak van de holtes. Een dergelijk effect op de wrijvingscoëfficiënt wordt echter niet waargenomen (figuur

6.8). Het is mogelijk dat dit te wijten is aan een evenwichtssituatie van de verschillende factoren of dat dit effect zich pas duidelijk laat gelden bij een verlengde testduur, waarbij de bijdrage van een of andere component begint te overheersen. In functie van de beoogde toepasbaarheid van de Ni20Cr-smeermiddel lagen is het dus van belang om ook dit langetermijneffect aan een bijkomend onderzoek te onderwerpen.

In figuren 6.15.a en b wordt ook de bij 400°C waargenomen adhesie en afvlakking van een Ni20Cr laag aan het TL weergegeven (cf. figuur 6.14). In het initiële stadium van de testen zal een gebrek aan smering, de verhoogde plasticiteit en de invloed van de temperatuur op de adhesiekrachten (o.a. een daling van de oppervlakte-energie) een hechten van zelfsmarend materiaal aan het TL veroorzaken. Vanuit het zo ontstane zelfsmarend materiaal - zelfsmarend materiaal contact zal zich in het grensvlak een smeermiddellaag vormen, met een sterke daling en stabilisatie van de wrijvingscoëfficiënt tot gevolg. Omwille van de goede smering zal er verder geen zelfsmarend materiaal met het TL worden uitgewisseld, waardoor na verloop van tijd de toevoer van smeermiddel vanuit het initieel aan het TL gehechte materiaal zal wegvallen. Dit kan het ontbreken van smeermiddel in de adhesie verklaren (cf. EDS metingen, figuur 6.14). De smeermiddellaag wordt verder vanuit de zelfsmerende deklaag onderhouden (AJ-model). Zoals in § 3.1.1.2 werd aangegeven, zal de smering hoofdzakelijk verlopen via een combinatie van viskeuze vloeï en transferglijden (figuur 3.1). Hiertoe is een adhesie van smeermiddel aan beide wrijvingspartners vereist, hetgeen aantoont dat na de test een adhesie van een smeermiddellaagje aan het Ni20Cr op het TL kan worden verwacht.

Wat betreft de zuivere Ni20Cr laag zullen de hiervoor beschreven effecten met betrekking tot de smeermiddellaagvorming zich vanzelfsprekend niet voordoen. Zodra de uitbraak van de geoxideerde Ni20Cr deeltjes is geïnitieerd, zal zich een klassieke abrasieve slijtage ontwikkelen die qua morfologie quasi identiek is als deze die in de gebieden nr. 2 van de smeermiddel houdende lagen werd waargenomen. Omwille van het gebrek aan smering zal deze slijtage zich sneller uitbreiden dan bij de smeermiddel houdende lagen en wordt dus bij dezelfde systeemp parameters een hogere mate van slijtage bekomen (figuur 6.10).

Met het voorgaande werd onomstotelijk bewezen dat Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN lagen bij 400°C een zelfsmarend en industrieel toepasbaar potentieel in zich dragen. In vergelijking met zuivere Ni20Cr lagen werd een sterke reductie van wrijving en slijtage bekomen. De in de inleiding verhoopte aanwending van Ni20Cr-matrix lagen voor bewegende componenten in chemische installaties is hiermee een stap dichterbij gekomen, maar niets belet om ook van andere applicaties te dromen.

De wrijving en slijtage van plasmagespoten Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN deklagen werden bij kamertemperatuur en 400°C vergeleken met deze van zuivere Ni20Cr lagen. De metingen verliepen quasi analoog aan deze uitgevoerd voor het Cr₂O₃-CaF₂ systeem (hoofdstuk 5). Wat betreft de testen bij kamertemperatuur werd geen significante daling van de wrijving ten opzichte van de Ni20Cr lagen waargenomen, behalve voor een laag met 10 vol.% CaF₂. De oorzaak van deze discrepantie kon niet affirmatief worden achterhaald. Wat betreft de slijtage werden bij kamertemperatuur geen noemenswaardige verschillen waargenomen. Op de laag met 10 vol. % BN na, wordt voor alle smeermiddel houdende lagen bij 400°C een reductie van de wrijving met 40% ten opzichte van het zuivere Ni20Cr bekomen. Qua slijtage gedragen lagen met 10 vol.% CaF₂ en 15 vol.% BN zich superieur en wordt een reductie met 60% bekomen. Mits een controle over de aard en de concentratie van het smeermiddel, wordt dus bij 400°C een duidelijke zelfsmering bekomen.

Wat betreft de sleetsporen werd bij kamertemperatuur slechts een uiterst geringe uitspreiding van het smeermiddel waargenomen. Bij 400°C konden duidelijk gebieden met een goede uitspreiding van de smeermiddelen worden gedetecteerd. Deze gebieden situeren zich hoofdzakelijk aan de randen van het sleetspoor; de andere gedeeltes werden door abrasieve slijtage uitgehold.

De observaties qua uitspreiding van het smeermiddel stemmen grotendeels overeen met de voormelde kwantitatieve resultaten en laten zich verklaren door de temperatuursafhankelijkheid van het gedrag van de smeermiddelen (§ 3.1) en de temperatuursafhankelijkheid van de mechanische eigenschappen van de deklaag. De abrasieve uitholling van de centrale gedeeltes van het sleetspoor bij 400°C is te wijten aan het insluiten en bewegen van slijtagedeeltjes in oorspronkelijke poriën of barsten van de deklaag, die vervolgens verder worden uitgesleten.

6.5. *Zelfsmerende Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN lagen: iteratie leidt tot verbanden en richtlijnen*

Via de in § 4.2 besproken iteratieprocedure werd op zoek gegaan naar de verbanden tussen de productieparameters, de structurele eigenschappen en de hoge-temperatuur tribologische eigenschappen van plasmagespoten Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN deklagen. Bij wijze van besluit worden in deze paragraaf de verschillende stappen van de iteratie geduid en worden de daaruit afgeleide verbanden en richtlijnen samengevat.

De iteratie. Na de selectie van een metallisch matrixmateriaal en twee compatibele vaste smeermiddelen (§ 6.1, figuur 4.3, stap I) werd de agglomeratie van beide componenten geïnduceerd via het mechanisch legeren (§ 6.2, stap II). Na plasmaspuiten van de agglomeraten (§ 6.3, stap III) resulteerde dit automatisch in een lamellaire, homogene en segregatievrije verdeling van het smeermiddel in de deklagen. Mits een correcte controle van de productieparameters beschikken deze lagen over een hoge mechanische stabiliteit (§ 6.3, stap IV) en worden, in vergelijking met zuivere Ni20Cr lagen, verbeterde tribologische eigenschappen bekomen (§ 6.4, stap V). Gezien de zeer gunstige resultaten werd geen verdere optimalisatie van de smeermiddelverdeling en -concentratie doorgevoerd (~~stap VI~~).

Verbanden en richtlijnen. De iteratieve lus van de optimalisatieprocedure werd slechts eenmaal en tot en met stap V doorlopen (§ 4.2). Dit was voldoende om de volgende verbanden en richtlijnen met betrekking tot de productie en eigenschappen van zelfsmerende Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN deklagen te bekomen:

1. Besluiten 1 en 2 die in § 5.5 werden geformuleerd ten aanzien van de Cr₂O₃-CaF₂ systemen, blijven voor de Ni20Cr-smeermiddel systemen onverminderd geldig.
2. Voor de productie van de Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN deklagen werd uitgegaan van de *in tabel 6.1 weergegeven poedereigenschappen*. Deze eigenschappen laten toe om op een adequate wijze de gestelde deklagen te produceren. *Initiële smeermiddelconcentraties van respectievelijk 10 vol.% CaF₂ en 15 vol.% BN* blijken hierbij tot *echte zelfsmering* te leiden.

Er kan worden overwogen om de invloed van een hogere korrelgrootte van het BN poeder na te gaan. Een gedetailleerde analyse van de BN houdende lagen blijkt immers onmogelijk omwille van de niet te visualiseren smeermiddelverdeling. In deze zin kan de verhoogde BN korrelgrootte misschien een oplossing bieden. Gezien de gunstige tribologische eigenschappen van de met het huidige poeder verkregen deklagen, moet een dergelijk onderzoek niet als supplementair, maar eerder als complementair worden aanzien.

3. De vereiste agglomeratie van de basispoeders werd uitgevoerd via het *mechanisch legeren* (§ 6.2). Deze methode laat toe om een *homogene smeermiddelverdeling in de agglomeraten en dus in de resulterende deklagen* te bekomen. Bovendien biedt de in de agglomeraten opgeslagen vervormingsenergie de mogelijkheid om een *verhoogde deklaagkwaliteit* te bekomen in vergelijking tot de situatie waarbij de deklagen op basis van andere types agglomeraten worden gespoten. Voor de massaproductie kan een beroep worden gedaan op een attritor. Bij het gebruik van RVS kogels met een doormeter van 6 mm, een gewichtsverhouding van de kogels ten aanzien van het poeder gelijk aan 10, een inerte atmosfeer en een rotorsnelheid van 350 à 400 t/min, worden, na 16 uur legeren voor de Ni20Cr-BN systemen en

na 24 uur legeren voor de Ni20Cr-CaF₂ systemen, agglomeraten bekomen die qua structuur en qua de voor het plasmaspuiten vereiste agglomeraatgrootte aan de doelstellingen beantwoorden. Bovendien induceert de techniek van het mechanisch legeren bij voorbaat een homogene segregatievrije lamellaire verdeling van het smeermiddel in de deklagen, waardoor het verschil in smeltpunt tussen de basiscomponenten een minder kritische parameter vormt.

4. De *parameters* die als optimaal voor het plasmaspuiten van *zuivere Ni20Cr* lagen worden aanzien (tabel 6.4) zijn eveneens *geschikt* voor het plasmaspuiten van de Ni20Cr-smeermiddel agglomeraten, *op voorwaarde dat het plasmavermogen wordt opgetrokken tot 29 kW*, te realiseren via een verhoging van de boogstroom tot 470 A. Bovendien moet in een *afdoende inerte gasspoeling* worden voorzien. In combinatie met de voormelde agglomeratiemethode, garandeert het gebruik van deze spuitparameters een optimale lamellaire uitspreiding van alle componenten en bijgevolg een minimaal gehalte aan defecten in de deklagen. Een verhoogde slijtageresistentie is het logische gevolg.
5. De *tribologische eigenschappen* van de dusdanig bekomen Ni20Cr-smeermiddel deklagen worden bij 400°C volledig *gecontroleerd door de aanvoer naar en het uitspreiden van het smeermiddel aan de aan wrijving onderhevige oppervlakken*. Er wordt verwacht dat de smering verloopt via het transferglijden. Niet alleen worden hierdoor een verlaagde wrijving (- 40%), maar eveneens een verlaagde slijtage (- 60%) ten opzichte van zuivere Ni20Cr lagen bekomen. De via de voorgaande procedure bekomen Ni20Cr - 10 vol.% CaF₂ en Ni20Cr - 15 vol.% BN deklagen beantwoorden hiermee *zowel naar de letter als naar de geest* aan het principe van de *zelfsmering*, zoals het bij aanvang van dit doctoraat werd vooropgesteld.

Met het voorgaande overzicht werden de belangrijkste verbanden tussen de productie, de structurele en de tribologische eigenschappen van plasmagespoten Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN lagen in kaart gebracht en, waar mogelijk, werden gedetailleerde of ruime grenzen voor de te hanteren productieparameters in functie van de eigenschappen afgebakend. Tegelijkertijd werden de mechanismen ontrafeld die het wrijving- en slijtagegedrag van deze deklagen bepalen. Hiermee werden ook voor de Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN systemen de in § 1.3 geformuleerde doelstellingen ten volle gerealiseerd.

Deze onderbouw kan voor toepassingen bij hoge temperaturen (400°C) leiden tot een industriële introductie van deze deklagen in diverse machines waarvan een hoge performantie gedurende een lange tijd wordt geëist. Indien deze '*plasmagespoten zelfsmerende Ni20Cr-CaF₂ en Ni20Cr-BN deklagen met respectievelijk CaF₂ en BN als vaste smeermiddelen*' eveneens over een goede corrosieresistentie beschikken, kunnen ze een grote stap voorwaarts voor de industriële wereld inhouden.

7. Algemeen besluit

De doelstellingen van dit doctoraat werden als volgt geformuleerd (§ 1.3):

- *Een overzicht bieden van de gegevens die met betrekking tot het gebruik en de werking van vaste smeermiddelen en hun aanwending in zelfsmurende deklagen beschikbaar zijn.*
- *Het verband vastleggen tussen enerzijds de structurele eigenschappen en het smeer- en sleetgedrag van bepaalde 'zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen', en anderzijds de bij hun productie gehanteerde procesparameters.*
- *Begrijpen welke mechanismen op een microscopische schaal het smeer- en sleetgedrag van deze deklagen bepalen.*

*In het onderstaande zal worden aangetoond dat deze **doelstellingen allen** werden gerealiseerd. De eerste doelstelling werd gerealiseerd in hoofdstuk 3. Na definiëring en situering van de gehanteerde productie- en optimalisatiemethodes (hoofdstukken 2 en 4), werden de andere doelstellingen gerealiseerd in hoofdstukken 5 en 6.*

7.1. Onderzoeksfilosofie en -resultaten

Zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen: de theoretische achtergrond

Wrijving en slijtage zijn verantwoordelijk voor een groot gedeelte van de energie- en materiaalverliezen die zich continu in onze omgeving voordoen. Om hieraan tegemoet te komen, worden sinds mensenheugenis allerlei smeermiddelen aangewend. In situaties waar klassieke oliën falen, zoals bij hoge temperaturen of lage drukken, kunnen vaste smeermiddelen een antwoord bieden. 'Zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen' bieden het bijkomende voordeel dat in een permanente aanvoer van het smeermiddel naar het te smeren oppervlak kan worden voorzien.

De geschiedenis, de werking, de indeling, de hedendaagse en de toekomstige mogelijkheden van zowel de vaste smeermiddelen als van de 'zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen' werden in dit doctoraat uitvoerig beschreven en geïllustreerd. Hoofdstuk 3 gaf een uitgebreid overzicht terzake en beantwoordt in deze zin aan de eerste doelstelling van dit doctoraat.

Productie en optimalisatie

Het thermisch spuiten vormt een klasse van materiaaldepositietechnieken die toelaten om op een snelle, flexibele en hoog kwalitatieve wijze deklagen van diverse pluimage en dus ook zelfsmurende deklagen af te zetten (§ 2.1). De resulterende deklagen zijn opgebouwd uit lamellen die ontstaan door impact en stollen van de door een hittebron gesmolten en door een gasstroom voortgestuwde materiaalpartikels. Eén van de frequent aangewende thermisch spuittechnieken is het plasmaspuiten, waarbij de hitte wordt geïnduceerd via de elektrische ionisatie van de gasstroom (§ 2.2). De kwaliteit van de resulterende deklagen is sterk afhankelijk van de poedereigenschappen, de productieparameters en -omgeving. Enkel een doorgedreven optimalisatie en controle van al de betrokken factoren zal zorgen voor een adequate doorsmelting en een zo beperkt mogelijke contaminatie van de materialen, resulterend in de beoogde fysische, chemische en mechanische eigenschappen van de deklaag.

De productie van zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen via het plasmaspuiten vereist een specifieke aanpak. Uitgaande van een los poedermengsel van twee verschillende poeders, bv. het matrixmateriaal en het vaste smeermiddel, wordt tijdens het plasmaspuiten veelal een sterke *segregatie* van de basiscomponenten waargenomen. *Om hieraan tegemoet te komen werd een productiemethode voorgesteld (§ 4.1), waarbij de oorspronkelijke basiscomponenten eerst worden verwerkt tot een geagglomereerd composietpoeder waarvan alle individuele deeltjes de basiscomponenten in de gewenste verhouding bevatten. Deze agglomeraatpoeders worden dan als voeding voor het plasmaspuiten aangewend.*

Uitgaande van deze productiemethode werd vervolgens een *procedure ontwikkeld die toelaat om voor een willekeurige combinatie van een matrixmateriaal met een vast smeermiddel de verbanden tussen de productieparameters en de structurele, mechanische en tribologische eigenschappen van de resulterende zelfsmurende deklagen vast te leggen (§ 4.2)*. Tegelijkertijd biedt deze procedure de mogelijkheid om informatie te vergaren die nuttig kan zijn voor het achterhalen van de mechanismen die op een microscopische schaal het al dan niet zelfsmarend karakter van de beoogde deklagen bepalen.

De experimenteel aangewende materiaalcombinaties

De productie- en optimalisatiemethode werden getoetst op basis van drie concrete materiaalcombinaties, i.e. Cr_2O_3 - CaF_2 (hoofdstuk 5), Ni_20Cr - CaF_2 en Ni_20Cr -BN (hoofdstuk 6), waarbij CaF_2 en BN de vaste smeermiddelen voor smering bij hoge temperaturen uitmaken (§ 3.1). De keuze van deze materiaalcombinaties was gebaseerd op de vraag naar een ruime toepasbaarheid van de voorgestelde procedures (keramische en metallische systemen), de vereisten waaraan een kandidaat matrixmateriaal en een kandidaat smeermiddel individueel moeten beantwoorden en de voorwaarden waaraan moet voldaan zijn om tot hun succesvol samengaan te leiden (§ 5.1 en § 6.1).

Agglomeratie

Voor de agglomeratie van Cr_2O_3 met CaF_2 werden twee methodes bestudeerd, i.e. het sproeidrogen en de *sinter-en-breek methode (SEB)* (§ 5.2). Enkel deze laatste methode liet toe om een segregatievrije microstructuur van de resulterende deklagen te garanderen. Dit verschil kon worden gerelateerd aan de aard van de interactiekrachten waarmee de poederdeeltjes binnen een agglomeraat aan elkaar werden verbonden. De fysische krachten die via het sproeidrogen werden geïnduceerd, waren niet voldoende om de mechanische integriteit van de agglomeraten tijdens het plasmaspuiten te garanderen. Tijdens de SEB methode werd een chemische interactie aan de Cr_2O_3 - CaF_2 grensvlakken geïnduceerd, waardoor de agglomeraten wel een afdoende mechanische integriteit verwierven. Teneinde de invloed op de verhouding van de basismaterialen en het reactieproduct te kunnen inschatten - het in de SEB methode onvermijdelijke smeermiddelverlies moet immers tot een minimum worden beperkt - werd het reactiemechanisme volledig ontrafeld en werden richtlijnen met betrekking tot de te hanteren sinterparameters opgesteld.

Voor de Ni_20Cr - CaF_2 en de Ni_20Cr -BN systemen werd de agglomeratie gerealiseerd via het mechanisch legeren (§ 6.2). Deze techniek laat niet alleen toe om op relatief eenvoudige wijze mechanisch stabiele metaal-smeermiddel agglomeraten te bekomen,

maar biedt het bijkomende voordeel dat reeds tijdens agglomeratie een lamellaire smeermiddelverdeling wordt bekomen. Bovendien wordt tijdens mechanisch legeren een hoge hoeveelheid vervormingsenergie in de agglomeraten opgeslagen. Deze energie zou aanleiding geven tot een verbeterde lamellaire uitspreiding tijdens het plasmaspuiten. Het is gebleken dat de smeermiddelen zich tijdens het mechanisch legeren gedragen als een proces controlerend additief (PCA). In deze zin werd *aangetoond dat de theorieën met betrekking tot de invloed van klassiek aangewende PCA's vermoedelijk kunnen worden uitgebreid tot hogere concentraties*. Hiermee werd bijgedragen aan een verder begrip van het mechanisch legeren in het algemeen.

Plasmaspuiten in relatie tot de structurele deklaageigenschappen

Voor de optimalisatie van de bij het plasmaspuiten betrokken productieparameters werd uitgegaan van de geoptimaliseerde spuitparameters voor de zuivere matrixmaterialen, i.e. Cr_2O_3 en Ni20Cr (referentieset).

Bij de Cr_2O_3 - CaF_2 combinatie laat het hogere smeltpunt en de grotere korrelgrootte van Cr_2O_3 in vergelijking met CaF_2 toe om te veronderstellen dat alle CaF_2 deeltjes die zich in de buurt van een Cr_2O_3 deeltje bevinden ook automatisch zullen gesmolten zijn. Op basis van kwantitatieve en kwalitatieve analyses van deklaagsneden kon de validiteit van deze veronderstelling worden aangetoond. Op basis van testen met diverse variaties ten opzichte van de referentieset, kon eveneens worden aangetoond dat deze referentieset niet enkel het goede uitgangspunt voor optimalisatie, maar eveneens de werkelijk optimale set voor het verwerken van de Cr_2O_3 - CaF_2 agglomeraten tot deklagen uitmaakt (§ 5.3).

Voor de Ni20Cr-smeermiddel combinaties werd de lamellaire verdeling van het smeermiddel reeds automatisch via de agglomeratie gerealiseerd. Hierdoor resulteert een volledige smelting van het Ni20Cr in een volledig lamellaire opbouw van de Ni20Cr-smeermiddel lagen, onafhankelijk van het smeltpunt van het smeermiddel. Er werd aangetoond dat de geoptimaliseerde parameters voor het zuivere Ni20Cr eveneens geschikt zijn voor het plasmaspuiten van de agglomeraten, op voorwaarde dat het elektrisch vermogen licht wordt verhoogd en op voorwaarde dat in een goede inerte gasspoeling van de spuitkamer wordt voorzien (§ 6.3).

Tribologie

Enkele Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen en een zuivere Cr_2O_3 laag werden onderworpen aan reciprocerende wrijving- en slijtagetesten teneinde hun tribologische performantie onder verschillende systeemvoorwaarden na te gaan (§ 5.4). Hierbij werd voornamelijk de invloed van de temperatuur in kaart gebracht. Bij kamertemperatuur werd geen significant verschil in wrijving waargenomen. De slijtageresistentie van de zuivere Cr_2O_3 laag was superieur. Voor testen bij 400°C werd voor een aantal Cr_2O_3 - CaF_2 lagen een beperkte daling van de wrijving ten opzichte van de zuivere Cr_2O_3 laag gedetecteerd, maar qua slijtage blijft de superioriteit van de Cr_2O_3 laag ook bij 400°C overheersen. De Cr_2O_3 - CaF_2 lagen kunnen in deze zin niet als zelfsmierend worden erkend. Deze conclusie werd bijkomend versterkt na analyse van de sleetsporen. Voor de testen bij 400°C werd een tribologische omzetting van het CaF_2 naar een niet als smeermiddel onderkende Cr-Ca-O verbinding waargenomen. De Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen voldoen dus evenmin aan de geest van de zelfsmering, i.e. een aanvoer naar en een uitspreiding van het smeermiddel in het oppervlak waar het op zich zijn

wrijving reducerende werking moet uitoefenen. Een nauwkeurige analyse van de verhouding tussen de structurele en de tribologische eigenschappen van de Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen heeft aangetoond dat een verdere verfijning van de Cr-Ca-O (CaF_2) verdeling en een verdere optimalisatie van de CaF_2 concentratie kan leiden tot Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen met een sterker gereduceerde wrijving en een minimaal verlies aan slijtageresistentie ten opzichte van de zuivere Cr_2O_3 lagen. Voor die toepassingen waar een hoge hitteresistentie moet gepaard gaan met een lage wrijving (bv. de cilinderwanden van adiabatische dieselmotoren) kunnen de Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen een, alhoewel niet zelfsmerende, oplossing bieden.

De tribologische eigenschappen van enkele Ni20Cr-smeermiddel lagen en een zuivere Ni20Cr laag werden opgemeten met systeemvoorwaarden die identiek waren aan deze voor de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen (§ 6.4). Voor de testen bij kamertemperatuur werd, op één uitzondering na (een laag met 10 vol.% CaF_2), geen significant verschil in wrijving waargenomen. Qua slijtage werd slechts een gering voordeel voor de smeermiddel houdende lagen genoteerd. Voor toepassingen bij hoge temperatuur (400°C) werd bij de incorporatie van 10 vol.% CaF_2 of 15 vol.% BN een wrijvingsreductie met ongeveer 40% en een verhoging van de slijtageresistentie met ongeveer 60% waargenomen. Tijdens de analyse van de resulterende sleetsporen bleek bovendien een uitspreiding van de smeermiddelen in het contactgebied met het tegenlichaam te zijn opgetreden. *De bestudeerde Ni20Cr-smeermiddel deklagen zijn dus effectief zelfsmarend. Vanuit toepassingsgericht standpunt vormt deze creatie van 'plasmagespoten zelfsmerende Ni20Cr-smeermiddel deklagen met CaF_2 of BN als vast smeermiddel' dan ook de belangrijkste verwezenlijking van dit doctoraat.* Mits ze beschikken over een goede corrosieresistentie, wacht Ni20Cr - 10 vol.% CaF_2 en Ni20Cr - 15 vol.% BN deklagen, bekomen via het plasmaspuiten van mechanisch gelegeerde agglomeraten, een mooie toekomst. De industriële wereld wordt nu immers in staat gesteld om de reeds lang verhoopte applicatie van Ni20Cr lagen op aan wrijving onderhevige oppervlakken in praktijk om te zetten. Indien de betreffende industriële actoren rekening houden met de in § 6.5 geformuleerde richtlijnen ten aanzien van de productie van deze deklagen, zal de marktintroductie van 'plasmagespoten zelfsmerende Ni20Cr- CaF_2 en Ni20Cr-BN deklagen' niet lang meer op zich laten wachten.

Verbanden en richtlijnen

De validiteit van de voorgestelde productie- en optimalisatiemethodes werd op basis van de Cr_2O_3 - CaF_2 , Ni20Cr- CaF_2 en Ni20Cr-BN combinaties aangetoond. Voor elke materiaalcombinatie werden de verbanden tussen de productieparameters en de structurele en tribologische eigenschappen van de resulterende deklagen in kaart gebracht en werden de ruime grenzen van de productieparameters kwantitatief afgebakend (§ 5.5 en § 6.5). Tegelijkertijd werden de mechanismen geanalyseerd die op een microscopische schaal de tribologische eigenschappen bepalen. De experimentele doelstellingen van dit doctoraat werden hiermee volledig gerealiseerd.

7.2. *Uitdagingen voor de toekomst*

De ontwikkeling van en het onderzoek naar '*plasmagespoten zelfsmurende deklagen met vaste smeermiddelen*' is met het voorliggende doctoraat zeker niet afgesloten. In de loop van het onderzoek werden steeds nieuwe vragen en problemen gecreëerd, waarvan een groot gedeelte niet binnen het bestek van één enkel doctoraat kan worden opgelost. Ter illustratie worden hier een aantal van de onopgeloste problemen opnieuw aangehaald. Zij vormen de voedingsbodem voor het verder te zetten onderzoek.

- ◇ Wat betreft de tribologische eigenschappen van de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen dient de optredende tribochemische omzetting naar een Cr-Ca-O verbinding bij hoge temperaturen nader te worden onderzocht.
- ◇ De invloed van de smeermiddelverdeling en -concentratie op de tribologische eigenschappen van de Cr_2O_3 - CaF_2 lagen dient te worden gedetailleerd. Enkel zodoende kan uitsluitsel worden bekomen over de industriële toepasbaarheid van Cr_2O_3 - CaF_2 deklagen. Bovendien zullen hierdoor bijkomende inzichten ten aanzien van andere CaF_2 houdende lagen worden bekomen.
- ◇ Voor bepaalde toepassingen kan het zeer interessant zijn om het tribologisch gedrag van de deklagen bij een lage relatieve vochtigheid te bestuderen. Hierdoor wordt bv. het hygroscopisch effect van CaF_2 geëlimineerd, waardoor de eigenschappen van de CaF_2 houdende lagen aanzienlijk kunnen wijzigen. In deze zin verdient het aanbeveling om ook het mechanisch gedrag van zuiver CaF_2 onder deze omstandigheden te bestuderen (cf. § 3.1.5.2).
- ◇ Wat betreft de zelfsmurende deklagen met een keramisch matrixmateriaal is het zeker de moeite om ook met andere materiaalcombinaties te trachten om via een gelijkaardige route adequate zelfsmurende deklagen te bekomen. Hierbij kan bv. onderscheid worden gemaakt tussen de volgende situaties:
 - * Het gebruik van een ander matrixmateriaal waarvoor het voordeel van het inbrengen van vaste smeermiddelen groter zou kunnen zijn dan voor het Cr_2O_3 , dat van nature reeds over een vrij lage wrijving blijkt te beschikken.
 - * Het aanwenden van een ander smeermiddel dat onder dezelfde systeemvoorwaarden wel stabiel blijft of dat bij transitie een ander vast smeermiddel als reactieproduct oplevert. Zo zijn bv. zowel BaF_2 als zijn oxide (BaO) vaste smeermiddelen.

Een dergelijke analyse moet vanzelfsprekend steeds worden uitgevoerd in het kader van de beoogde toepassing en de daaraan verbonden systeemparameters.

- ◇ De corrosieresistentie van de Ni20Cr-smeermiddel lagen moet zeker worden geanalyseerd. Hoewel zuiver Ni20Cr zeer corrosieresistent is, betekent dit geenszins dat ook een composietmateriaal met een Ni20Cr matrix corrosieresistent zal zijn. Het ontstaan van bijkomende elektrochemische koppels of reactiegeïnduceerde corrosieve producten moet in beschouwing worden genomen.
- ◇ Voor de Ni20Cr-BN lagen kan het interessant zijn om de invloed van een grotere korrelgrootte van het BN basispoeder op de karakterisatie en de eigenschappen van de resulterende deklagen te onderzoeken.
- ◇ Teneinde de te verwachten levensduur te kunnen bepalen, dient de evolutie van de uitholling van de Ni20Cr-smeermiddel sleetsporen nader te worden onderzocht.
- ◇ Voor alle systemen dient de eventuele materiaaltransfer naar en de rol van het TL verder te worden geanalyseerd. Deze analyse kan een interessant bijkomend licht werpen op de geobserveerde tribologische verschijnselen.

Slotbeschouwing

De voorgaande voorstellen voor verdergezet onderzoek vormen het sluitstuk van de in deze doctoraatsverhandeling gepresenteerde bijdrage aan de ontwikkeling van *(plasmagespoten) zelfsmerende deklagen met vaste smeermiddelen*. We zijn ervan overtuigd dat, na de ontdekking van smeermiddelen, de uitvinding van het wiel en de invoering van het systeemconcept voor de beschrijving van tribologische fenomenen, ook deze bijdrage een wezenlijke rol in de verdere strijd tegen ongewenste wrijving en slijtage zal spelen.

Referenties

- [98AND] I.E. Anderson, D.J. Sordet, M.F. Besser, R.L. Terpstra, Effects of powder morphology on pneumatic feeding and plasma spray deposition, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 911-916.
- [98BAH] D.F. Bahr, D.E. Kramer, W.W. Gerberich, Non-linear deformation mechanisms during nanoindentation, *Acta materiala*, 46, 1998, p. 3605-3617
- [98BARa] G. Barbezat, S. Keller, G. Wuest, Internal plasma spray process for cylinder bores in automotive industry, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 963-974.
- [98BARb] G. Barbezat, G. Wuest, Advantages for automotive industry of plasma spray coatings of Al-Si cast alloy cylinder bores, *Surface Engineering*, 14, 2, 1998, p. 113-116.
- [98COD] C. Coddet, G. Montavon, T. Marchione, O. Freneaux, Surface preparation and thermal spray in a single step: the PROTAL process, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 1321-1325.
- [98DEN] A. Denoirjean, O. Lagnoux, P. Fauchais, V. Sember, Oxidation control in atmospheric plasma spraying: comparison between Ar/H₂/He and Ar/H₂ mixtures, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 809-814.
- [98DOW] D. Dowson, *History of Tribology*, Professional Engineering Publishing, London, 1998, p. 1, 544-551.
- [98EGU] N. Eguchi, Z. Zhou, H. Shirasawa, A. Ohmori, NiCrAlY coatings in YAG laser combined low pressure plasma spraying, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 1517-1522.
- [98FUK] M. Fukumoto, Y. Huang, M. Ohwatari, Flattening mechanism in thermal sprayed particle impinging on flat substrate, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 401-406.
- [98GRA] O. Graydon, Jets of molten metal make industrial parts, *OLE*, 2, 1998, p. 33-35.
- [98HUC] J.P. Huchin, The place of thermal spraying in industry today and the prospects for the future, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 925-931.
- [98ILAA] J. Ilavsky, G.G. Long, A.J. Allen, L. Leblanc, M. Prystay, C. Moreau, Anisotropic microstructure of plasma-sprayed deposits, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 1577-1582.

- [98ILAb] J. Ilavsky, G.G. Long, A.J. Allen, Evolution of the microstructure of plasma-sprayed deposits during heating, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 1641-1644.
- [98JAC] L. Jacobs, Wear behaviour of HVOF and HVAF sprayed WC-Cermet coatings, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 169-174.
- [98JTT] Innovation Thrust for Car Engines, Journal of Thermal Spray Technology, 7, 1, 1998, p. 27-31.
- [98KHO] K.A. Khor, Y. Wang, P. Cheang, Thermal spraying of functionally graded coatings for biomedical applications, Surface Engineering, 14, 2, 1998, p. 159-164.
- [98KURa] S. Kuroda, Properties and characterization of thermal-sprayed coatings - a review of recent research progress, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 539-550.
- [98KURb] S. Kuroda, Y. Tashiro, H. Yumoto, S. Taira, H. Fukanuma, Peening action and residual stresses in HVOF thermal spraying of 16L stainless steel, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 569-574.
- [98LI] J.F. Li, J.Q. Huang, S.H. Tan, Z.M. Cheng, C.X. Ding, Tribological properties of silicon carbide under water-lubricated sliding, Wear, 218, 1998, p. 167-171.
- [98LU] L. Lü, M.O. Lai, Mechanical Alloying, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1998.
- [98MCC] D.G. McCartney, High velocity oxyfuel thermal sprayed coatings: processing, characterisation and performance, 'Surface Engineering, 14, 2, 1998, p. 104-106' of 'Powder Metallurgy, 41, 1, 1998, p. 14-15.
- [98MOR] C. Moreau, Towards a better control of thermal spray processes, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 1681-1693.
- [98NAK] H. Nakae, R. Inui, Y. Hirata, H. Saito, Effects of surface roughness on wettability, Acta materiala, 46, 7, 1998, p. 2313-2318.
- [98OKI] S. Oki, G. Ueno, S. Gohda, Spray diffusion: new method for surface modification combined with thermal spray and heat treatment, Surface Engineering, 14, 2, 1998, p. 155-158.
- [98OTM] T. Otmianowski, B. Antoszewski, W. Zorawski, Local laser treatment of tribological plasma sprayed coatings, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 1333-1336.
- [98PAW] L. Pawlowski, Quality Improvement of Coating by a Prespray and Postspray Process, Journal of Thermal Spray Technology, 7, 1, 1998, p. 3-6.
- [98PFE] E. Pfender, C.H. Chang, Plasma spray jets and plasma-particulate interaction: modeling and experiments, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 315-327.

- [98POP] O.O. Popoola, M.J. Zaluzec, R.C. McCune, Novel powertrain applications of thermal spray coatings, *Surface Engineering*, 14, 2, 1998, p. 107-112.
- [98SAL] A. Salito, Gentle Coating Technique, *Sulzer Technical Review*, 1, 1998, p.34-37.
- [98STO] B.J. Story, W.R. Wagner, New Enhanced Coating for Dental Implants, *Sulzer Technical Review*, 1, 1998, p.38-40.
- [98SUL] The history of Sulzer-Metco Thermal Spraying Company, internet page <http://www.sulzermetco.com/history.html>
- [98SUR] Self lubricating high temperature composite coating, *Surface Engineering*, 14, 2, 1998, p; 93.
- [98SUZ] M. Suzuki, Comparison of tribological characteristics of sputtered MoS₂ films coated with different apparatus, *Wear*, 218, 1998, p. 110-118.
- [98TOB] S. Tobe, A review on protection from corrosion, oxidation and hot corrosion by thermal spray coatings, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p.3-11.
- [98TUC] R.C. Tucker, An overview of alternative coatings for wear and corrosion resistance, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 103-109.
- [98VAN] D. Vanbeselaere. Zelfsmerende Ni-Cr deklagen: procescontrole en wrijvingskarakteristieken, Eindwerk, KU-Leuven, Dept. MTM, Heverlee, 1998.
- [98VARA] D.J. Varacalle, G. Irons, R.J. Lalumière, W.D. Swank, J. Lagerquist, Modeling and diagnostics of the Praxair HVOF combustion spray process, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 347-353.
- [98VARD] M. Vardelle, A. Vardelle, B. Dussoubs, P. Fauchais, T.J. Roemer, R.A. Neiser, M.F. Smith, Influence of injector geometry on particle trajectories: analysis of particle dynamics in the injector and plasma jet, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 887-894.
- [98VER] L. Verghese, Westaim composite nickel powders, *Powder Metallurgy*, 41, 1, 1998, p. 16-17.
- [98VOS] F. Vos, L. Delaey, M. De Bonte, L. Froyen, Plasma sprayed self-lubricating Cr₂O₃-CaF₂ coatings: friction and wear properties, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 117-122.
- [98WIE] B. Wielage, U. Hofmann, S. Steinhäuser, G. Zimmermann, Improving wear and corrosion resistance of thermal sprayed coatings, *Surface Engineering*, 14, 2, 1998, p. 136-138.
- [98WIG] J. Wigren, L. Pejryd, Thermal barrier coatings - why, how, where and where to, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 1531-1542.
- [98WON] H.-C. Wong, N. Umehara, K. Kato, The effect of surface roughness on friction of ceramics sliding in water, *Wear*, 218, p. 237-243.

- [98YOU] J.F. Young, QS-9000 - Using the automotive requirements to improve existing 9000 systems, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 855-860.
- [98YUS] K. Yushchenko, Y. Borisov, Y. Pereverzev, S. Vojnarovitch, V. Darmochval, V. Bobric, P. Ramaekers, G. Raa, Microplasma spraying, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p. 1461-1467.
- [98ZIE] J. Zierhut, P. Haslbeck, K.D. Landes, G. Barbezat, M. Muller, M. Schutz, Triplex - an innovative three-cathode plasma torch, uit: "Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21st century", ed. C. Coddet, ASM International, Ohio, 1998, p.1375-1379.
- [97BAC] J.L. Bacon, D.G. Davis, R.J. Polizzi, R.L. Sledge, J.R. Uglum, R.C. Zowarka, A New Electromagnetic Powder Deposition System, uit: "Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances", ed. C.C. Berndt, ASM International, Ohio, 1997, p. 393-397.
- [97BER] Early Thermal Spraying - JTST Historical, Series of historical patents, compiled by C.C. Berndt, published in the Journal of Thermal Spray Technology, since 1997.
- [97BIE] H.-W. Bieler, Repairing Single Crystals, Sulzer technical review, 2, 1997, p.38-41.
- [97BLA] P.J. Blau, Fifty years of research on the wear of metals, Tribology International, 30, 5, 1997, p. 321-331.
- [97BOU] E. Bouyer, F. Gitzhofer, M.I. Boulos, Powder Processing by Suspension Plasma Spraying, uit: "Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances", ed. C.C. Berndt, ASM International, Ohio, 1997, p. 353-359.
- [97COU] W. Coulson, S.J. Harris, The Microstructure of WC-Co Coatings Produced by HVOF Spraying with Liquid Fuel, Transactions IMF, 75, 3, 1997, p.108-112.
- [97DEL] C. Dellacorte, J.A. Laskowski, Tribological Evaluation of PS00: A New Chrome Oxide - Based Solid Lubricant Coating Sliding Against Al₂O₃ from 25° to 650°C, Tribology transactions, 40, 1, 1997, p. 163-167.
- [97DRE] D. Drees, J.-P. Celis, J.R. Roos, Wear corrosion behaviour of TiN coated tool steel, Matériaux & Techniques, Corrosion et Tribocorrosion, No. Hors Série, 7, 1997, p. 17- 24.
- [97EBE] K. Ebert, S. Roelleke, C.M. Verpoort, ISO 14000 Environmental Management System: A New Challenge for Coating Shops, uit: "Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances", ed. C.C. Berndt, ASM International, Ohio, 1997, p. 973-979.
- [97FED] I. Fedina, E. Litovsky, M. Shapiro, A. Shavit, Thermal Conductivity of Packed Beds of Refractory Particles: Experimental Results, Journal of the American Ceramic Society, 80, 8, 1997, p. 2100-2108.

- [97FIN] J.R. Fincke, W.D. Swank, D.C. Haggard, Inflight Behavior of Dissimilar Co-Injected Particles in the Spraying of Metal-Ceramic Functionally Gradient Materials, uit: "Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances", ed. C.C. Berndt, ASM International, Ohio, 1997, p. 527-535.
- [97GRO] K.A. Gross, P. Fauchais, M. Vardelle, J. Tikkanen, J. Keskinen, Vaporization and Ultra-Fine Particle Generation during the Plasma Spraying process, uit: "Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances", ed. C.C. Berndt, ASM International, Ohio, 1997, p. 543-548.
- [97HUB] M. Hubáček, T. Sato, Copper-boron nitride interaction in hot-pressed ceramics, Journal of Materials Research, 12, 1, 1997, p.113-118.
- [97JUN] Y. Junbin, Antiwear function and mechanism of borate containing nitrogen, Tribology International, 30, 6, 1997, p. 387-389.
- [97LEI] S.H. Leigh, C.C. Berndt, M.K. Ferber, L. Riester, Nanoindentation Study of Thermal Spray Deposits, uit: "Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances", ed. C.C. Berndt, ASM International, Ohio, 1997, p. 723-729.
- [97LIM] C.R.C Lima, T.-E. Trevisan, Graded Plasma Spraying of Premixed Metal-Ceramic Powders on Metallic Substrates, Journal of Thermal Spray Technology, 6, 2, 1997, p. 199-204.
- [97MAE] C. Maerky, J.L. Henshall, R.M. Hooper, M.-O. Guillou, Cyclic Contact Fatigue of CaF₂: Stress Analysis and Experimental Results, Journal of the European Ceramic Society, 17, 1997, p. 61-70.
- [97MOL] Gepolariseerd grafiet: Een nieuwe mijlpaal in de smering met vaste stoffen, Molykote magazine, 14, 1997, p. 2-3.
- [97NAI] G. Naisbitt, T. Alderton, C. Bruce, Technology Transfer, , uit: "Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances", ed. C.C. Berndt, ASM International, Ohio, 1997, p. 59-63.
- [97NEU] K. Neufuss, P. Chráska, B. Kolman, S. Sampath, Z. Trávníček, Properties of Plasma-Sprayed Freestanding Ceramic Parts, Journal of Thermal Spray Technology, 6, 4, 1997, p. 434-438.
- [97NIT] Z. Nitkiewicz, J. Iwaszko, Structural investigations of plasma sprayed and remelted coatings, uit: "Proceedings of the 5th European Conference on Advanced Materials and Processes and Applications; Materials, Functionality and Design", 21-23 April 1997, Maastricht (NL), vol. 3, Netherlands Society for Materials Science, Zwijndrecht, 1997, p. 3/261-264.
- [97PAU] Y. Pauleau, Propriétés tribologiques de revêtements et couches minces anti-frottement à haute température, Rev. Gén. Therm., 36, 1997, p. 192-208.
- [97PEJ] L. Pejryd, J. Wigren, N. Hanner, The Ultimate Spray Booth, uit: "Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances", ed. C.C. Berndt, ASM International, Ohio, 1997, p. 445-450.
- [97PFE] E. Pfender, Advances in Modeling of the Thermal Spray Process, Journal of Thermal Spray Technology, 6, 2, 1997, p. 126-128.

- [97SCH] G. Schiller, M. Müller, F. Gitzhofer, M.I. Boulos, R.B. Heimann, 'Suspension Plasma Spraying (SPS) of Cobalt Spinel' en 'Suspension Plasma Spraying for the Preparation of Perovskite Powders and Coatings', uit: "Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances", ed. C.C. Berndt, ASM International, Ohio, 1997, p. 343-352.
- [97VANA] J.I.M. van Dorp, Kenmerken en mogelijkheden van thermisch spuiten, O&C (Tijdschrift voor oppervlaktetechnieken en corrosiebestrijding, 6, 1997, p. 224-227.
- [97VANb] S. Van Dyck, Poedermetallurgische bereiding van nikkelsilicides, doctoraatsverhandeling, KU-Leuven, Dept. MTM, Heverlee, 1997, p. 155-162.
- [97VER] K. Vercammen, J. Meneve, F. Lostak, Moderne deklagen als antwoord op slijtage, Het Ingenieursblad, 11-12, 1997, p. 26-34.
- [97WU] Y. Wu, F. Wang, Y. Cheng, N. Chen, A study of the optimization mechanism of solid lubricant concentration in Ni/MoS₂ self-lubricating composite, Wear, 205, 1997, p. 64-70.
- [97ZHA] Y. Zhang, W.W. Gerberich, D.A. Shores, Plastic deformation of oxide scales at elevated temperatures, Journal of Materials Research, 12, 3, 1997, p. 697-705.
- [96ALD] Safety Sheets Calcium Fluoride (CaF₂), Aldrich Chemical Company, Inc., 1996.
- [96BOR] A. Bormanis, Needed: materials for 24th century starships - considering the materials demands of the Star Trek universe, JOM, 6, 1996, p. 14-16.
- [96CHA] M. Chandrasekaran, P. Singh, Effect of Sn on the Properties of Fe-Cu-Pb-MoS₂ Antifriction Alloy, The International Journal of Powder Metallurgy, 32, 4, 1996, p. 323-330.
- [96CZE] A. Czernichowski, L. Pawlowski, Large Preheated Ceramic Particles Make Thick Films, Advanced Materials and Processes, 151, 1996, p. 12-13.
- [96DEL] C. DellaCorte, The effect of counterface on the tribological performace of a high temperature solid lubricant composite from 25 to 650°C, Surface and Coatings Technology, 86-87, 1996, p. 486-492.
- [96ENT] M. Entzerian, F. Allaire, P. Tsantrizos, R.A.L. Drew, Plasma Atomization, A New Process for the Production of Fine, Spherical Powders, JOM, 6, 1996, p. 53-55.
- [96ERD] A. Erdemir, C. Bindal, C. Zuiker, E. Savrun, Tribology of naturally occuring boric acid films on boron carbide, Surface and Coatings Technology, 86-87, 1996, p. 507-510.
- [96ESC] R.C. Eschenbach, Plasma Arc Systems for Waste Treatment and Metal Recovery, JOM, 6, 1996, p. 49-52.
- [96GER] R.M. German, A measure of the number of particles in agglomerates, The International Journal of Powder Metallurgy, 32, 4, 1996, p.365-373.
- [96HEI] R.B. Heimann, Plasma-Spray Coating, VCH, Weinheim, 1996.
- [96HOW] C.P. Howes, An Overview of Thermal Spray Processes, Matrice Technology, 11, 5, 1996, p. 188-194.

- [96ISO] Projection thermique - Terminologie, classification; ISO-norm 14917, International Organization for Standardization, 1996.
- [96KOV] J. Kováčik, J. Bielek, Electrical conductivity of Cu/Graphite composite material as a function of structural characteristics, *Scripta Materiala*, 35, 2, 1996, p. 151-156.
- [96KUM] R. Kumar, T.S. Sudarshan, Self-Lubricating Composites: Graphite-Copper, *Mat. Tech.*, 11, 5, 1996, p. 191-194.
- [96SHI] S.J. Shiao, T.Z. Wang, Dry self-lubricating composites, *Composites: Part B*, 27B, 1996, p. 459-465.
- [96SOB] V.V. Sobolev, J.M. Guilemany, A.J. Martin, Influence of Surface Roughness on the Flattening of Powder Particles during Thermal Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, 5, 2, 199, p. 207-214.

- [95ADV] Plasma spray system, one-step composite coating win awards, *Advanced Materials & Processes*, 12, 1995, p. 22-23.
- [95AKI] K. Akimoto, K. Akimoto, Y. Hine, Study of HVAF WC-Cermet Coatings, uit: "Thermal Spraying: Current Status and Future Trends", ed. A. Ohmori, High Temperature Society of Japan, Osaka, 1995, p. 313-316.
- [95ALE] S. Alexandridou, C. Kiparissides, J. Fransaer, J.P. Celis, On the synthesis of oil-containing microcapsules and their electrolytic codeposition, *Surface and Coatings Technology*, 71, 1995, p. 267-276.
- [95AUT] Engine performance improvements, *Automotive Engineering*, 1, 1995, p. 15-20.
- [95BAC] F.-W. Bach, S. Behrens, M. Niemeyer, Industrial Applications of Thermal Plasmas, *VDI Berichte*, 7766, 1995, p. 15-27.
- [95BEC] J. Beczkowiak, Amperit Thermal Spray Powders, uit: "Thermal Spraying: Current Status and Future Trends", ed. A. Ohmori, High Temperature Society of Japan, Osaka, 1995,, p. 1059-1061.
- [95BEM] K. Bemis, M.S. Bogdanski, C. Dellacorte, H.E. Sliney, The Effect of Prolonged Exposure to 750°C Air on the Tribological Performance of PM212: Self-Lubricating Composite Material, *Tribology Transactions*, 38, 4, 1995, p. 745-756.
- [95BIA] L. Bianchi, F. Blein, P. Luccese, A. Denoirjean, A. Grimaud, P. Fauchais, Effect of Particle Velocity and Substrate Temperature on Ceramic Splat Formation and Coating Properties, *VDI berichte*, 1166, 1995, p. 427-435.
- [95CEL] J.P. Celis, A systems approach to the tribological testing of coated materials, *Surface and Coatings Technology*, 74-75, 1995, p. 15-22.
- [95DES] N. Desaulniers-Soucy, J.-L. Meunier, A study of magnetically rotating arc stability using fluctuations in voltage, velocity and emission line intensity, *Journal of Physics, D: Applied Physics*, 28, 1995, p.2505-2513.
- [95ERD] A. Erdemir, C. Bindal, Formation and self-lubricating mechanisms of boric acid on borided steel surfaces, *Surface and Coatings Technology*, 76-77, 1995, p. 443-449.
- [95GAR] G.A. Garzino-Demo, F.L. Lama, Friction and wear of metallic and non-metallic surfaces, *Surface and Coatings Technology*, 76-77, 1995, p. 487-493.

- [95GEI] A. Geibel, Plasma spray forming and synthesis of intermetallics and metal-oxide composites, Ph.D Thesis, KU-Leuven, Dept. MTM, Heverlee, 1995.
- [95HEN] J. Hennaut, J. Othmezzouri, J. charlier, Influence of heat treatment and spraying angle on cohesion strength of plasma sprayed deposits, *Materials Science and Technology*, 11, 1995, p. 174-179.
- [95HUA] P.C. Huang, J. Heberlein, E. Pfender, Particle behavior in a two-fluid turbulent plasma jet, *Surface and Coatings Technology*, 73, 1995, p. 142-151.
- [95KUM] D. Kumar, S.C. Modi, Near Net Shape Processing of Metal Ceramic Composites through Thermal Spraying, uit: "Thermal Spraying: Current Status and Future Trends", ed. A. Ohmori, High Temperature Society of Japan, Osaka, 1995,, p. 1169-1172.
- [95PAW] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
- [95RIC] C.S. Richard, J. Lu, G. Béranger, F. Decomps, Study of Cr₂O₃ Coatings, Part I: Microstructures and Modulus, *Journal of Thermal Spray Technology*, 1995, 4(4), p. 342-346.
- [95TEC] Zuurstofplasmasnijden: Naar hogere kwaliteit, *Technisch Management*, 9, 1995, p. 98-99.
- [94BEN] T. Bennett, D. Poulikakos, Heat transfer aspects of splat-quench solidification: modelling and experiment, *Journal of materials science*, 29, 1994, p. 2025-2039.
- [94BLA] P.J. Blau, R.L. Martin, Friction an wear of carbon-graphite materials against metal and ceramic countrfaces, *Tribology international*, 27, 6, p. 413-422.
- [94BOO] *Handbook of lubrication and tribology*, vol. III, Monitoring, Materials, Synthetic Lubricants, and Applications, ed.E.R. Booser, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- [94BOU] M.I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, *Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications*, vol. 1, Plenum Press, New York, 1994.
- [94CEN] Projection thermique - Terminologie, classification; European Standard EN 657, European Committee for Standardization (CEN), Brussel, 1994.
- [94CUS] C. Cusano, Porous metal bearings, *Handbook of lubrication and tribology*, vol. III, Monitoring, Materials, Synthetic Lubricants, and Applications, ed.E.R. Booser, CRC Press, Boca Raton, 1994, p. 491-513.
- [94GAM] G.D. Gamulya, I.L. Lebedeva, Y.V. Vvedensky, T.P. Yukhno, Secondary structure formation and wear mechanisms of solid lubricant coatings under friction in vacuum, *Wear*, 171, 1994, p. 143-148.
- [94GAN] A. Gangopadhyay, S. Jahanmir, M.B. Peterson, Self-Lubricating Ceramic Matrix Composites, uit: *Friction and Wear of Ceramics*, ed. S. Jahanmir, Marcel Dekker Inc., New york, 1994, p. 163-197.
- [94GUI] J.M. Guilemany, N. Llorca-Isern, M.D. Nuñez, J. de Paco, Study of interface interactions for metal-metal and metal-ceramic coatings obtained by plasma and HVOF spraying, *Scripta Metallurgica et Materiala*, 31, 8, p; 1121-1126.

- [94KHO] M.M. Khonsari, L.A. Matsch, W. Shapiro, Gas bearings, uit: Handbook of lubrication and tribology, vol. III, Monitoring, Materials, Synthetic Lubricants, and Applications, ed. E.R. Booser, CRC Press, Boca Raton, 1994, p. 553-575.
- [94KOL] Structure and properties of ceramics, ed. A. Koller, Elsevier, London, 1994, hfdst. 6.
- [94KOM] R. Komanduri, D.G. Flom, Tribology in high-speed machining, Handbook of lubrication and tribology, vol. III, Monitoring, Materials, Synthetic Lubricants, and Applications, ed. E.R. Booser, CRC Press, Boca Raton, 1994, p. 423-441.
- [94LANa] C. Langlade, S. Fayeulle, E. Olier, New insights into adhesion and lubricating properties of graphite-based transfer films, Wear, 172, 1994, p. 85-92.
- [94LANb] C. Langlade, S. Fayeulle, R. Olier, Role of additive in the physicochemistry of graphite-based transfer films, Thin Solid films, 237, 1994, p. 38-47.
- [94LIN] C.K. Lin, C.C. Berndt, Measurement and Analysis of Adhesion Strength for Thermally Sprayed Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, 3, 1, 1994, p. 75-104.
- [94MAR] N. Maréchal, E. Quesnel, P. Juliet, Y. Pauleau, C. Zimmermann, Tribological properties of thin silver films sputter-deposited on superalloy substrates, Thin Solid Films, 249, 1994, p. 70-77.
- [94MCC] R.C. McCune, M.J. Zaluzec, L.V. Raetherford, E.L. Cartwright, Thermally-Sprayed Self-Lubricating Composites from Cored Wires - Part I: Fabrication and Chemistry, uit: Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, 20-24 June 1994, Boston, ed. C.C. Berndt and S. Sampath, ASM International, Ohio, 1994, p. 25-31.
- [94NIU] X. Niu, Processing and characterisation of mechanically alloyed aluminium for high temperature and wear resistance applications, Ph.D Thesis, KU-Leuven, Dept. MTM, Heverlee, 1994.
- [94PIE] H.O. Pierson, Chemical Vapor Deposition of Nonsemiconductor Materials, uit: "ASM Handbook, vol. 5: Surface Engineering", eds. C.M. Cotell, J.A. Sprague, F.A. Smidt, ASM International, Ohio, 1994, p. 510-516.
- [94PUT] H. Put, Bereiding en karakterisatie van plasmagespoten oxydelagen, eindwerk, KU-Leuven, departement MTM, Heverlee, 1994.
- [94SHAH] R. Shah, K.-C. Wang, K. Sampath, S. Parthasaathi, J. Jo, E.J. Onesto, owards Manufacturing High-Quality Thermal Spray Coatings, uit: Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, 20-24 June 1994, Boston, ed. C.C. Berndt and S. Sampath, ASM International, Ohio, 1994, p. 675-681.
- [94SHAW] K.G. Shaw, R.M. German, Particle Classification Effects During Plasma Spraying, uit: Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, 20-24 June 1994, Boston, ed. C.C. Berndt and S. Sampath, ASM International, Ohio, 1994, p. 399-404.
- [94SWA] Materials Science and Technology: A comprehensive treatment, Vol. 11: Structure and Properties of Ceramics, eds. M.V. Swain, R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer VCH, Weinheim, 1994, p.6-7.

- [94TED] P.K. Tedrow, Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, uit: "ASM Handbook, vol. 5: Surface Engineering", eds. C.M. Cotell, J.A. Sprague, F.A. Smidt, ASM International, Ohio, 1994, p. 532-537.
- [94TUC] R.C. Tucker, Thermal Spray Coatings, uit: "ASM Handbook, vol. 5: Surface Engineering", eds. C.M. Cotell, J.A. Sprague, F.A. Smidt, ASM International, Ohio, 1994, p. 497-509.
- [94ZAB] J.S. Zabinski, A.E. Day, M.S. Donley, C. Dellacorte, N.T. McDevitt, Synthesis and characterization of a high-temperature oxide lubricant, *Journal of Materials Science*, 29, 1994, 5875-5879.
- [94ZAL] M.J. Zaluzec, R.C. McCune, L.V. Raetherford, E.L. Cartwright, Thermally-Sprayed Self-Lubricating Composites from Cored Wires - Part II: Mechanical and Tribological Properties, uit: *Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference*, 20-24 June 1994, Boston, ed. C.C. Berndt and S. Sampath, ASM International, Ohio, 1994, p. 33-38.
- [93ASM] Surface Area, Density and Porosity of Metal Powders, uit: *ASM Handbook*, vol. 7, Powder Metallurgy, eds. E. Klar and K. Mills, ASM International, Ohio, 1993, p. 262-271.
- [93ALE] N. Alexeyev, S. Jahanmir, Mechanics of friction in self-lubricating composite materials, I: Mechanics of second-phase deformation and motion, II: Deformation of the interfacial film, *Wear*, 166, 1993, p. 41-54.
- [93AST] Standard terminology related to erosion and wear, *Annual Book of Standards*, vol. 3.02, ASTM, Philadelphia PA, 1993.
- [93BER] C.P. Bergman, Influence of Thermal Conductivity of the Spray Powder on the Adherence of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings, uit: "Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference, Anaheim, USA, 7-11 June 1993, eds. C. Berndt, F. Bernecki, ASM International, Ohio, 1993, p. 537-542.
- [93BLA] P.J. Blau, C.S. Yust, Microfriction studies of model self-lubricating surfaces, *Surface and Coatings Technology*, 62, 1993, p. 380-387.
- [93BOL] J.D. Bolton, A.J. Gant, Phase reactions and chemical stability of ceramic carbide and solid lubricant particulate additions within sintered high speed steel matrix, *Powder Metallurgy*, 36, 4, 1993, p. 267-274.
- [93BOU] M.I. Boulos, P. Fauchais, A. Vardelle, E. Pfender, Fundamentals of plasma particle momentum and heat transfer, uit: "Plasma spraying: theory and applications, ed. R. Suryanarayanan, World Scientific, Singapore, 1993, p. 3-57.
- [93BRO] J.A. Browning, Further developments on the HVIF process, uit: "Proceedings of TS93, Thermal Spraying Conference", 3-5 maart 1993, Aachen, DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1993, p. 52-54.
- [93DIE] P. Diez, R.W. Smith, The Influence of Powder Agglomeration Methods on Plasma Sprayed Yttria Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2, 2, 1993, p. 165-172.
- [93FAN] S. Fantassi, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, Influence of the Velocity of Plasma-Sprayed Particles on Splat Formation, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2, 4, 1993, p. 379-384.

- [93FIN] J.R. Fincke, W.D. Swanck, D.C. Haggard, Entrainment and Demixing in Subsonic Argon/Helium Thermal Plasma Jets, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2, 4, 1993, p. 345-350.
- [93GAM] G.D. Gamulya, T.A. Kopteva, I.L. Lebedeva, L.N. Sentyurikhina, Effect of low temperatures on the wear mechanism of solid lubricant coatings in vacuum, *Wear*, 160, 1993, p. 351-359.
- [93GOR] V.I. Gorokhovskiy, V.P. Polistchok, I.M. Yartsev, Processes in a plasma arc installation for vacuum coating depositions, Part 1: Plasma generation, *Surface and Coatings Technology*, 61, 1993, p. 101-107.
V.I. Gorovskiy, Part 2. Plasma propagation, p. 108-114.
- [93GUN] B. Gunther, H.-D. Kunze, G. Vetl, MA reduces wear of self-lubricating materials, *MPR*, 11, 1993, p. 20-22.
- [93ITO] A. Itoh, M. Hirata, M. Ayagaki, Effects of Substrate Temperature During Spraying on the Properties of Sprayed Coatings (I), uit: "Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference, Anaheim, USA, 7-11 June 1993, eds. C. Berndt, F. Bernecki, ASM International, Ohio, 1993, p. 593-600.
- [93JEN] M.-C. Jeng, Y.-L. Soong, Wear behaviour of solid lubricants Ag and BaF₂-CaF₂ obtained by laser surface cladding, *Surface and Coatings Technology*, 57, 1993, p. 145-150.
- [93JIA] X.L. Jiang, R. Tiwari, F. Githofer, M.I. Boulos, Plasma Deposition of Refractory Metals, uit: "Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference, Anaheim, USA, 7-11 June 1993, eds. C. Berndt, F. Bernecki, ASM International, Ohio, 1993, p. 309-313.
- [93KLA] ASM Handbook, vol. 7, Powder Metallurgy, eds. E. Klar and K. Mills, ASM International, Ohio, 1993, p. 21-201.
- [93KRA] W. Kratochvil, G. Irons, R. Czaplewski, The Evolving Technology of High Energy Plasma Spraying, uit: "Proceedings of TS93, Thermal Spraying Conference", 3-5 maart 1993, Aachen, DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1993, p. 241-243.
- [93LIUa] H. Liu, J. Lavernia, R.H. Rangel, Numerical Simulation of Impingement of Molten Ti, Ni and W droplets on a Flat Substrate, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2, 4, 1993, p. 369-378.
- [93LIUb] G.H. Liu, F. Robbevaloire, R. Gras, J. Blouet, Improvement in tribological properties of chromium oxide coating at high temperature by solid lubricants, *Wear*, 160, 1993, p. 181-189.
- [93LIUc] G.H. Liu, R. Gras, J. Blouet, Characterization of composite tribological coatings: composition, microstructure and mechanical properties, *Surface and Coatings Technology*, 58, 1993, p. 199-203.
- [93LUG] E. Lugscheider, U. Müller, F. Deuerler, W. Schlump, Synthesis of diamond coatings by the DC-plasma jet CVD process, uit: "Proceedings of TS93, Thermal Spraying Conference", 3-5 maart 1993, Aachen, DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1993, p. 19-22.
- [93MAL] S. Malmberg, J. Heberlein, Effect of Plasma Spray Operating Conditions on Plasma Jet Characteristics and Coating Properties, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2, 4, 1993, p. 339-344.

- [93MES] B. Mestdagh, Synthese van nikkelsilicides met behulp van de plasmaspuittechniek, eindwerk, Dept. MTM, KU-Leuven, Heverlee, 1993.
- [93MUR] K. Murakami, T. Okamoto, H. Matsumoto, Y. Miyamoto, T. Irisawa, Structure and mechanical properties in a thermal-sprayed nickel-20wt.%chromium alloy, Materials Science and Engineering, A160, 1993, p. 181-187.
- [93ONG] J. Ongena, G. Van Oost, Kernfusie als mogelijke oplossing voor stijgend energieverbruik, Het Ingenieursblad, 5, 1993, p. 29-40.
- [93REC] J. Rechberger, P. Brunner, R. Dubach, High performance cutting tools with a solid lubricant physically vapour deposited coating, Surface and Coatings Technology, 62, 1993, p. 393-398.
- [93SMIa] R.W. Smith, Reactive Plasma Spray Forming for Advanced Materials Synthesis, powder metallurgy international, 25, 1, 1993, p.9-16.
- [93SMIb] G. Smith, Operating the Spray Dryer, Journal of Thermal Spray Technology, 2, 3, 1993, p. 217-219.
- [93STE] H.-D. Steffens, K. Nassenstein, Thermal Spraying: A Review of 1993, powder metallurgy international, 25, 6, 1993, p.280-284.
- [93SUR] Plasma Spraying: Theory and Applications, ed. R. Suryanarayanan, World Scientific, Singapore, 1993.
- [93SUZ] M. Suzuki, M. Moriyama, M. Nishimura, M. Hasegawa, Friction and wear of self-lubricating composites at high temperatures to 450°C in vacuum, Wear, 162-164, 1993, p. 471-479.
- [93TAK] M. Takemoto, G. Ueno, Characteristics and Corrosion Performance of 80Ni-20Cr Coating Deposited by On-Site Thermal Spraying, Journal of Thermal Spray Technology, 2, 1, 1993, p. 59-68.
- [93THO] M.L. Thorpe, Thermal Spray Industry in Transition, Advanced Materials and Processes, 5, 1993, p.50-61.
- [93TOK] K. Tokumoto, A. Tanaka, Development of self-lubricating carbides, MPR, 4, 1993, p. 30-32.
- [93VAR] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, Spray Parameters and Particle Behavior Relationships During Plasma Spraying, Journal of Thermal Spray Technology, 2, 1, 1993, p. 79-91.
- [93VOS] F. Vos, Productie en eigenschappen van Nicalon-vezel vertaalde glaskeramieken, Eindwerk, KU-Leuven, Dept. MTM, Heverlee, 1993.
- [93WAL] S.D. Walck, M.S. Donley, J.S. Zabinski, V.J. Dyhouse, Characterization of pulsed laser deposited MoS₂ by transmission electron microscopy, Journal of Materials Research, 8, 11, 1993, p. 2933-2941.
- [93WYS] M.L. Wyszinski, J. Bridgewater, The effect of solid lubricants on powder attrition and breakage, Tribology International, 26, 5, 1993, p. 311-317.
- [92ASM] ASM Handbook, Vol. 18: Friction, Lubrication and Wear Technology, ed. P.J. Blau and S.D. Henry, ASM International, Ohio, 1992.
- [92BOG] M.S. Bogdanski, H.E. Sliney, C. Dellacorte, Tribological and Microstructural Comparison of HIPped PM212 and PM212/Au Self-Lubricating Composites, Lubrication engineering, 48, 11, 1992, p. 849-856.

- [92BOU] M.I. Boulos, RF Induction Plasma Spraying: State-of-the-Art Review, *Journal of Thermal Spray Technology*, 1, 1, 1992, p. 33-40.
- [92CHR] P. Chraska, J. Dubsky, B. Kolman, J. Ilavsky, J. Forman, Study of Phase Changes in Plasma Sprayed Deposits, *Journal of Thermal Spray Technology*, 1, 4, 1992, p. 301-306.
- [92DAL] R. Dal Maschio, V.M. Sgavo, F. Rigoni, L. Bertamini, E. Galvanetto, Measurement of Metal-Ceramic Adhesion by Indentation Technique in Thick TBC's, uit: "Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, USA, 28 May - 5 June 1992, ed. C. Berndt, ASM International, Ohio, 1992, p. 947-951.
- [92DEN] A. Denoirjean, A. Vardelle, A. Grimaud, P. Fauchais, E. Lugscheider, I. Rass, H.L.Heijen, P. Chandler, R. McIntyre, T. Cosack, Plasma Densification of Zirconia Powders: Optimization for Thermal Barrier Coatings in IC Engines and Gas Turbines (Brite Project P2280), uit: "Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, USA, 28 May - 5 June 1992, ed. C. Berndt, ASM International, Ohio, 1992, p. 975-982.
- [92DOW] D. Dowson, Friction and traction in lubricated contacts, uit: "Fundamentals of Friction, Macroscopic and Microscopic Processes", ed. I.L. Singer, H.M. Pollock, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, p. 325-346.
- [92FLI] G.N. Flint, L. Morgan, Classifying nickel powder, *MPR*, 3, 1992, p. 28-30.
- [92FUK] H. Fukanuma, An Analysis of the Porosity Producing Mechanism, uit: "Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, USA, 28 May - 5 June 1992, ed. C. Berndt, ASM International, Ohio, 1992, p. 767-772.
- [92GLA] W.A. Glaeser, Friction and Wear of Ceramics, uit: *ASM Handbook*, Vol. 18: Friction, Lubrication and Wear Technology, ed. P.J. Blau and S.D. Henry, ASM International, Ohio, 1992, p. 812-815.
- [92HCS] Flame- and Plasma-Spray Powders, Catalogue Amperit, H.C. Starck, Düsseldorf, 1992.
- [92HEI] P. Heinrich, Thermal Spraying - Facts and State-of-the-Art, Linde Industrial Gases, Sonderdruck, 10, 1992.
- [92JOH] K.L. Johnson, Introduction to Contact Mechanics: a summary of the principal formulae, uit: "Fundamentals of Friction, Macroscopic and Microscopic Processes", ed. I.L. Singer, H.M. Pollock, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, p. 589-603.
- [92KUR] S. Kuroda, T. Fukushima, S. Kitahara, Significance of Quenching Stress in the Cohesion and Adhesion of Thermally Sprayed Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 1, 4, 1992, p. 325-332.
- [92LEG] J.M. Leger, P. Fauchais, M. Grimaud, M. Vardelle, A. Vardelle, B. Pateyron, A New Ternary Mixture to Improve the Properties of Plasma Sprayed Ceramic Coatings, uit: "Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, USA, 28 May - 5 June 1992, ed. C. Berndt, ASM International, Ohio, 1992, p. 17-20.
- [92LEW] Sax's dangerous properties of industrial materials, 8th. edition, ed. R.J. Lewis Sr., Van Nostrand, New York, 1992, p. 529-531, 665-667 en 1717.

- [92LUG] E. Lugscheider, M. Loch, H.G. Suk, Powder Technology - State of the Art, uit: "Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, USA, 28 May - 5 June 1992, ed. C. Berndt, ASM International, Ohio, 1992, p. 555-559.
- [92MUT] Z.Z. Mutasim, R.W. Smith, M. Mohanty, Process-Structure-Wear Properties of NiCr/TiC Thermal Spray Wear Coatings, uit: "Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, USA, 28 May - 5 June 1992, ed. C. Berndt, ASM International, Ohio, 1992, p. 1019-1028.
- [92NOG] I. Nogueira, A. Ramalho, A. Morao Dias, A. Goncalves, Friction and Wear Performance of Plasma Sprayed Cr₂O₃ Coatings, uit: "Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, USA, 28 May - 5 June 1992, ed. C. Berndt, ASM International, Ohio, 1992, p. 717-722.
- [92PIK] R. Pike, J.M. Conway-Jones, Friction and Wear of Sliding Bearings, uit: ASM Handbook, Vol. 18: Friction, Lubrication and Wear Technology, ed. P.J. Blau and S.D. Henry, ASM International, Ohio, 1992, p. 515-521.
- [92SCH] M.A. Schmidt, Confocal Microscopy, uit: ASM Handbook, Vol. 18: Friction, Lubrication and Wear Technology, ed. P.J. Blau and S.D. Henry, ASM International, Ohio, 1992, p. 358-361.
- [92SINa] Fundamentals of Friction, Macroscopic and Microscopic Processes, ed. I.L. Singer, H.M. Pollock, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [92SINb] I.L. Singer, Solid lubrication processes, uit: "Fundamentals of Friction, Macroscopic and Microscopic Processes", ed. I.L. Singer, H.M. Pollock, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, p. 237-261.
- [92SLI] H.E. Sliney, Solid Lubricants, uit: "ASM Handbook, Vol. 18: Friction, Lubrication and Wear Technology", ed. P.J. Blau and S.D. Henry, ASM International, Ohio, 1992, p. 113-122.
- [92SON] J.F. Song, T.V. Vorburger, Surface Texture, uit: ASM Handbook, Vol. 18: Friction, Lubrication and Wear Technology, ed. P.J. Blau and S.D. Henry, ASM International, Ohio, 1992, p. 334-345.
- [92TAB] D. Tabor, Friction as a dissipative process, uit: "Fundamentals of Friction, Macroscopic and Microscopic Processes", ed. I.L. Singer, H.M. Pollock, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, p. 3-30.
- [92TAN] K. Tani, H. Nakahira, Status of Thermal Spray Technology in Japan, Journal of Thermal Spray Technology, 1, 4, 1992, p. 333-339.
- [92TYL] J.H. Tylczak, Abrasive Wear, uit: ASM Handbook, Vol. 18: Friction, Lubrication and Wear Technology, ed. P.J. Blau and S.D. Henry, ASM International, Ohio, 1992, p. 184-190.
- [92VOS] F. Vos, R. Thijs, G. Davignon, K. Callewaert, Uitbreiding van een bestaande plasma toorts installatie voor afzetting van diamant deklagen, Fabrieksontwerp, KU-Leuven, departement MTM, Heverlee, 1992, p. 5.
- [92ZHA] X.H. Zhang, J.J. Liu, B.L. Zhu, The tribological performance of Ni/MoS₂ composite brush plating layer in vacuum, Wear, 157, 1992, p. 381-387.

- [91AMB] O. Ambroz, J. Kaspar, Physical-Chemical Changes in the Deposit Materials during Plasma Thermal Spraying Process, uit: "Proceedings of the 2ND plasma-technik-symposium", 5-7 June 1991, Lucerne, Switzerland, eds. S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll, Plasma-Technik AG, Wohlen, vol. 1, 1991, p. 187-193.
- [91BEC] J. Beczkowiak, Characterization and Selection of Powders for Thermal Spraying, uit: "Proceedings of the 2ND plasma-technik-symposium", 5-7 June 1991, Lucerne, Switzerland, eds. S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll, Plasma-Technik AG, Wohlen, vol. 1, 1991, p. 323-329.
- [91BHU] B. Bhushan, B.K. Gupta, Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surface Treatments, Mc.Graw Hill, New York, 1991, Chapter 5.
- [91BRE] R. Breistadt, Allergies aux revêtements de nickel, Galvano-organo-traitements de surface, 615, 1991, p. 477-480.
- [91BUI] N.W. Buijs, Nikkel en nikkellegeringen, Roestvast staal, 10, 1991, p. 31-35.
- [91COS] V. Costa, C. Pacheco d. Silva, T. Puig, A.M. Dias, Influence of H.I.P. and Laser Treatments on Ceramic Plasma sprayed Coatings, uit: "Proceedings of the 2ND plasma-technik-symposium", 5-7 June 1991, Lucerne, Switzerland, eds. S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll, Plasma-Technik AG, Wohlen, vol. 1, 1991, p. 363-372.
- [91FAU] P. Fauchais, Molten Particle Deposition, uit: "Ceramics and Glasses", Engineered materials handbook, vol. 4, ed. S.J. Schneider, ASM International, Ohio, 1991, p. 202-208.
- [91FIG] H. Figueroa, O. Diaz, Thermal Spray Modeling of Flat Surfaces and Cylinders, uit: "Thermal Spray Coatings: Properties, Processes and Applications", Pittsburgh, USA, 4-10 May 1991, ed T. Bernecki, ASM International, Ohio, 1991, p. 549-556.
- [91GU] X.-Y. Gu, Z. Kong, The Plasma Spraying Process of Chromium Oxide Coatings, uit: "Proceedings of the 2ND plasma-technik-symposium", 5-7 June 1991, Lucerne, Switzerland, eds. S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll, Plasma-Technik AG, Wohlen, vol. 3, 1991, p. 181-186
- [91HER] H. Herman, S. Sampath, Plasma Spray Forming of Free-Standing Shapes, uit: "Proceedings of the 2ND plasma-technik-symposium", 5-7 June 1991, Lucerne, Switzerland, eds. S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll, Plasma-Technik AG, Wohlen, vol. 3, 1991, p. 63-73.
- [91KAM] R. Kamo, Adiabatic Diesel Engines, uit: "Ceramics and Glasses", Engineered materials handbook, vol. 4, ed. S.J. Schneider, ASM International, Ohio, 1991, p. 987-994.
- [91LIU] G.H. Liu, J. Blouet, H. Belin, M. Jeandin, F. Grillon, Friction and Wear of Plasma Sprayed Composite Coatings of Cr₂O₃ and Solid Lubricant, uit: "Proceedings of the 2ND plasma-technik-symposium", 5-7 June 1991, Lucerne, Switzerland, eds. S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll, Plasma-Technik AG, Wohlen, vol. 1, 1991, p. 89-98.

- [91LUGa] E. Lugscheider, M. Loch, A.R. Nicoll, Plasma Densification - a Production Concept for New Composite Powders, uit: "Proceedings of the 2ND plasma-technik-symposium", 5-7 June 1991, Lucerne, Switzerland, eds. S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll, Plasma-Technik AG, Wohlen, vol. 1, 1991, p. 353-362.
- [91LUGb] E. Lugscheider, H. Eschnauer, U. Müller, T. Weber, Qua Vadis, Thermal Spray Technology?, powder metallurgy international, 23, 1991, p. 33-39.
- [91LUK] S.J. Lukasiewicz, Granulation and Spray Drying, uit: "Ceramics and Glasses", Engineered materials handbook, vol. 4, ed. S.J. Schneider, ASM International, Ohio, 1991, p. 100-108.
- [91MCC] Powder Diffraction File Inorganic Phases, ed. W.F. McClune, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, 1991, p. 113.
- [91REE] J.S. Reed, Drying, uit: "Ceramics and Glasses", Engineered materials handbook, vol. 4, ed. S.J. Schneider, ASM International, Ohio, 1991, p. 131-134.
- [91SCH] Ceramics and Glasses, Engineered materials handbook, vol. 4, ed. S.J. Schneider, ASM International, Ohio, 1991, p. 202-208.
- [91SMI] R.W. Smith, Plasma Spray Processing ... The State of the Art ... and Future - From a Surface to a Materials Processing Technology, uit: "Proceedings of the 2ND plasma-technik-symposium", 5-7 June 1991, Lucerne, Switzerland, eds. S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll, Plasma-Technik AG, Wohlen, vol. 1, 1991, p. 17-38.
- [90AJA] O.O. Ajayi, K.C. Ludema, Mechanism of transfer film formation during repeat pass sliding of ceramic materials, Wear, 140, 1990, p. 191-206.
- [90AST] Standard Test Method for Wear Testing With a Pin-On-Disk Apparatus, ASTM standaard G 99 - 90, ASTM standaarden, editie 1990.
- [90CRA] Nickel and Nickel Alloys, uit: Handbook of corrosion data, second edition, ed. B.D. Craig, ASM International, Ohio, 1990, p. 50-52.
- [90FIS] T.E. Fischer, Friction and wear of ceramics, Scripta metallurgica et materiala, 24, 1990, p. 833-838.
- [90GAN] A. Gangopadhyay, S. Jahanmir, Control of friction and wear of alpha-alumina with a composite solid-lubricant coating, uit: "Tribology of Composite Materials", eds. P.K. Rohatgi, P.J. Blau, C.S. Yust, ASM International, Ohio, 1990, p. 337-344.
- [90GEI] A. Geibel, P. Verstreken, L. Froyen, O. Van Der Biest, L. Delaey, M. Poorteman, P. Barbary, F. Cambier, Plasma Processing of Ceramic and Metallic Materials, Atb Metallurgie, 4, 1990, p. 111-119.
- [90GHO] M. Ghouse, Plasma Sprayed Nickel-Graphite Composite Coating Characteristics, Metal finishing, 8, 1990, p. 29-32.
- [90HER] H. Herman, Advances in Thermal-Spray Technology, Advanced Materials & Processes, 4, 1990, p. 41-45.
- [90KAU] R.W. Kaufold, A.J. Rotolico, J. Nerz, B.A. Kushner, Deposition of coatings using a new high velocity combustion spray gun, uit: "Thermal Spray: Research and Applications, proceedings of the third National thermal spray conference, Long Beach, USA, 20-25 may 1990", ASM International, Ohio, 1990, p. 561-571.

- [90KUB] E.J. Kubel, Powders Dictate Thermal-Spray-Coating Properties, *Advanced materials & processes*, 12, 1990, p. 24-32.
- [90KUD] V.V. Kudinov, P.Y. Pekshev, S.V. Tcherniakov, L.K. Kondratenko, A.A. Baikov, Peculiarities of composite powders plasma spraying prepared by mechanical alloying, *Plasma Jets*, ed. Solonenko en Fedorchenko, VSP, 1990, p.227-242.
- [90MAS] Binary Alloy Phase Diagrams, second edition, ed. T.B. Massalski, ASM International, Ohio, 1990.
- [90PER] C. Persad, S.C. Sparks, D. Moore, M. Schmerling, Z. Eliezer, J. Gully, R. Carnes, Advanced composite materials for high-performance electrotribological applications, uit: "Tribology of Composite Materials", eds. P.K. Rohatgi, P.J. Blau, C.S. Yust, ASM International, Ohio, 1990, p. 203-216.
- [90ROB] E.W. Roberts, Thin solid lubricant films in space, *Tribology International*, 23, 2, 1990, p. 95-104.
- [90RUF] A.W. Ruff, M.B. Peterson, Wear mechanisms in self-lubricating metal-matrix composites, uit: "Tribology of Composite Materials", eds. P.K. Rohatgi, P.J. Blau, C.S. Yust, ASM International, Ohio, 1990, p. 43-49.
- [90WAN] B.-Q. Wang, Z.R. Shui, A.V. Levy, Friction and Wear Characteristics of Plasma Sprayed Chromium Oxide Coating, *Wear*, 138, 1990, p. 93-110.

- [89CAR] Catalog, The Carborundum Company, Boron Nitride Division, Amherst, New York, 1989, p. 8-9.
- [89MAT] D. Matejka, B. Benko, Plasma Spraying of Metallic and Ceramic Materials, John Wiley & Sons, Chichester, 1989.
- [89OND] G. Ondracek, R. Renz, The Quantitative Evaluation of Homogeneity (Phase Distribution) in Multi-Phased Materials (Composites), *Practical Metallography*, 26, 1989, p. 369-374.
- [89WAN] Y. Wang, Y. Jin, S. Wen, The friction and wear performance of plasma-sprayed ceramic coatings at high temperature, *Wear*, 129, 1989, p. 223-234.

- [88KIR] K. Kirner, Plasma Sprayed Solid Lubricant Films for Oil- and Grease-Free Bearings, "Proceedings of the 1ST plasma-technik-symposium", 18-20 May 1988, Lucerne, Switzerland, eds. H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll, S. Sandmeier, Plasma-Technik AG, Wohlen, vol. 2, 1988, p. 331-345.
- [88KOZ] S. Kozerski, Oxidation of Plasma Sprayed NiCr 80/20 Layers, "Proceedings of the 1ST plasma-technik-symposium", 18-20 May 1988, Lucerne, Switzerland, eds. H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll, S. Sandmeier, Plasma-Technik AG, Wohlen, vol. 2, 1988, p. 97-103.
- [88LIN] K. Linoya, H. Masuda, K. Watanabe, Powder and bulk handling processes, Instrumentation and control, Marcel Dekker Inc., New York, 1988, p. 259-261.
- [88PET] M.B. Peterson, M. Kanakia, Solid Lubricants, uit: Engineered Materials for Advanced Friction and Wear Applications, Proc. of an International Conference, Gaithersburg, USA, 1-3 March 1988, ed. F.A. Smidt, P.J. Blau, ASM International, Ohio, 1988, p.153-160.

- [88POP] L.E. Pope, J.K.G. Panitz, The effects of Hertzian stress and test atmosphere on the friction coefficients of MoS₂ coatings, *Surface and Coatings Technology*, 36, 1988, p. 341-350.
- [88SOL] The Role of Subsurface Zones in the Wear of Materials, ed. R. Solecki, Trans Tech Publications Ltd., Aedermannsdorf (CH), 1988.
- [88VAR] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Roumilhac, P. Fauchais, Influence of the surrounding atmosphere under plasma spraying conditions, uit: "Thermal Spray Technology: New Ideas and Processes", ed. L. Houck, ASM International, Ohio, 1988, p. 117-121.

- [87BHU] B. Bhushan, Overview of Coating Materials, Surface Treatments and Screening Techniques for tribological applications - Part 1: Coating Materials and Surface Treatments, Testing of Metallic and Inorganic Coatings, ed. W.B. Harding en G.A. Di Bari, American Society for Testing and Matrials, Philadelphia, 1987, p. 289-309.
- [87CRU] J.R. Crum, Major Applications and Corrosion Performance of Nickel Alloys, uit: ASM Metals Handbook, Vol. 13: Corrosion, ed. J.R. Davis, ninth edition, ASM International, Ohio, p. 653-656.
- [87DEL] C. Dellacorte, H.E. Sliney, Composition Optimization of Self-Lubricating Chromium Carbide - Based Composite Coatings for Use to 760°C, *ASLE Transactions*, 30, 1, p. 77-83.
- [87HER] G.M. Herterick, Gas Selection in Plasma Spraying, *Welding Journal*, 2, 1987, p. 27-30.
- [87KUB] E.J. Kubel Jr., Thermal spraying technology: from art to science, *Advanced Materials & Processes*, 12, 1987, p.69-80.
- [87LUG] E. Lugscheider, B. Häuser, B. Bugsel, Under Water Plasma Spraying of Hardfacing Alloys, *Surface & Coatings Technology*, 30, 1987, p. 73-81.
- [87MAI] M. Maillat, Revêtements autolubrifiants a inclusions d'huile, *La technique moderne*, 3-4, 1987, p. 53-55.
- [87MAZ] J. Mazia, D.L. Lashmore, Electroplated coatings, uit: ASM Metals Handbook, Vol. 13: Corrosion, ed. J.R. Davis, ninth edition, ASM International, Ohio, p. 419-431.

- [85MAS] K. Masters, *Spray Drying Handbook*, 4th. edition, George Godwin, London, 1985.

- [84ASMa] Production of Nickel and Nickel Alloy Powders, ASM Handbook, vol. 7, eds. E. Klar, K. Mills, ASM International, Ohio, 1984, p. 134-143.
- [84ASMb] Mechanical alloying process, ASM Handbook, vol. 7, eds. E. Klar, K. Mills, ASM International, Ohio, 1984, p. 723-724.
- [84YOS] T. Yoshida, Thermal Plasma Synthesis of Ceramic Powders and Coatings, uit: "Plasma Processing and Synthesis of Materials", eds. D. Apelian, J. Szekely, Materials Research Society, 1984, p. 328-339.

- [83APE] D. Apelian, M. Paliwal, R.W. Smith, W.F. Schilling, Melting and solidification in plasma spray deposition, *Int. Metals Reviews*, 28, 5, 1983, p. 271-294.

- [83CHE] X. Chen, E. Pfender, Effect of the Knudsen Number on Heat Transfer to a Particle Immersed into a Thermal Plasma; Behavior of Small Particles in a Thermal Plasma Flow, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 3, 1983, p. 97-113 en 351-366.
- [83GIL] P.S. Gilman, J.S. Benjamin, Mechanical Alloying, Annual Review on Materials Science, 13, 1983, p. 279-300.
- [82CHE] X. Chen, E. Pfender, Heat Transfer to a Single Particle Exposed to a Thermal Plasma; Unsteady Heating and Radiation Effects of Small Particles in a Thermal Plasma, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2, 1982, p. 185-212 en 293-316
- [82LAN] A.R. Lansdown, Lubrication, a practical guide to lubricant selection, Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 15-24 en 126-154.
- [81MOO] J.J. Moore, Chemical Metallurgy, Butterworths, London, 1981, hfdst. 3.
- [81PET] M.B. Peterson, S. Ramalingam, titel, uit: " Fundamentals of Friction and Wear of Materials, ed. D.A. Rigney, ASM International, Ohio, 1981, p. 341-342.
- [78CZI] H. Czichos, Tribology: a systems approach to the science and technology of friction, lubrication and wear, Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [78SLI] H.E. Sliney, ASLE transactions, 21, 1978, p. 109.
- [77UPA] G.S. Upadhyaya, R.K. Dube, Problems in Metallurgical Thermodynamics and Kinetics, Pergamon Press, Oxford, 1977, hfdst. 9.
- [74LEE] D.A. Lee, Comparison of Centrifugal and Nozzle Atomization in Spray Dryers, Ceramic Bulletin, 53, 3, 1974, p. 232-233.
- [72HOW] A.M. Howatson, P.G. Lund, J.D. Todd, Engineering Tables and Data, Chapman and Hall, 1972, p. 68.
- [71CAM] A. Cameron, Basic Lubrication Theory, Longman, London, 1971.
- [71VON] L. von Bertalanffy, General System Theory, Penguin, London, 1971.
- [70PET] M.B. Peterson, F.F. Ling, Journal of lubrication technology, 92, 1970, p. 535.
- [67BOW] F.P. Bowden, D. Tabor, Friction and Lubrication, Methuen & CO. LTD., London, 1967.
- [65SLI] H.E. Sliney, T.N. Strom, G.P. Allen, Fluoride Solid Lubricants for Extreme Temperatures and Corrosive Environments, ASLE Transactions, 8, 1965, p. 307-322.
- [64BRA] E.R. Braithwaite, Solid lubricants and surfaces, Pergamon Press, Oxford, 1964.

- [58LEV] E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, fifth printing, ed. M.K. Reser, The American Ceramic Society, Ohio, 1958, p. 48.
- [48KIR] Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 9, ed. R.E. Kirk, D.F. Othmer, The Interscience Encyclopedia, New York, 1948, p.351 and 689-692.
-

(

(

APPENDIX I

I.a. Definiëring en vergelijking van de thermisch spuittechnieken

In deze appendix worden de voor het thermisch spuiten aangewende technieken voorgesteld en op technologisch en economisch vlak vergeleken. Zowel de oorspronkelijke technieken als de nieuwe trends komen hierbij aan bod.

I.a.1. De thermisch spuittechnieken

Zoals bij de aanvang van hoofdstuk 2 wordt vermeld, wordt “*thermisch spuiten*” gedefinieerd als “*die technieken waarbij, door middel van een elektrisch- of brandstof-gevoede warmtebron, een draad- of poedervormig materiaal wordt omgevormd tot gesmolten druppels, die vervolgens door een gasstroom met hoge snelheid van de warmtebron worden weggestuwd*”. In de meeste toepassingen worden deze druppels opgevangen op een substraat om zodoende een deklaag op te bouwen.

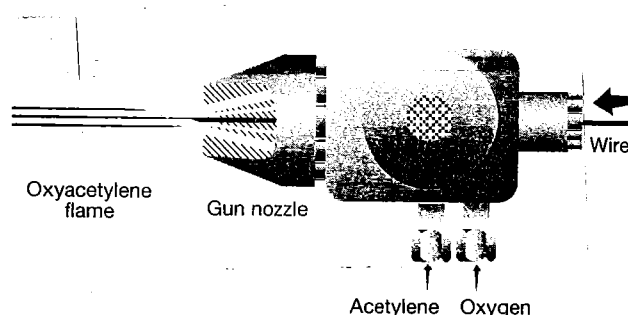
De indeling van de verschillende technieken wordt gebaseerd op de aard van het hittegenererend medium, i.e. via een elektrische weg of gebruik makende van een brandstof-gas mengsel [97VANA, 96HOW, 94TUC, 92HEI, 91LUGb, 89MAT]*. Deze indeling werd reeds van bij de oorsprong van het thermisch spuiten gehanteerd omwille van de quasi parallelle ontwikkeling van beide principes door Schoop en zijn medewerkers [97BER]. Vervolgens kan nog een opdeling worden gemaakt naargelang de aard van de voeding, i.e. poeder- of draadvormig, waarbij voor een beperkt aantal technieken ook een staafvormige voeding kan worden aangewend. Zoals uit het volgende zal blijken, zijn bepaalde technieken echter geschikt om, mits een kleine modificatie, zowel poeders als draden te verwerken.

Thermisch spuiten via de ontsteking van brandstof-gas mengsels

- ◇ **Vlamspuiten:** Volgens het oorspronkelijke principe wordt de vereiste smeltwarmte bij het vlamspuiten geleverd via de klassieke verbranding van acetyleen met zuurstof. Beide substanties worden via afzonderlijke kanalen naar een toortsmond gebracht, waar via ontsteking een continu brandende vlam ontstaat. Een poeder-, draad- of staafvormige voeding wordt via een derde kanaal (voor poeders en draden centraal in de toortsmond gelegen) in de vlam gebracht. Figuur I.1 illustreert dit principe voor een draadvormige voeding.

Er werd eveneens onderzoek verricht naar het gebruik van andere brandstoffen (o.a. andere koolwaterstoffen), maar de hoogste vlamtemperaturen en -stabiliteit worden nog steeds bereikt met acetyleen (tot 3000°C).

Wat betreft de projectiesnelheid van de gesmolten

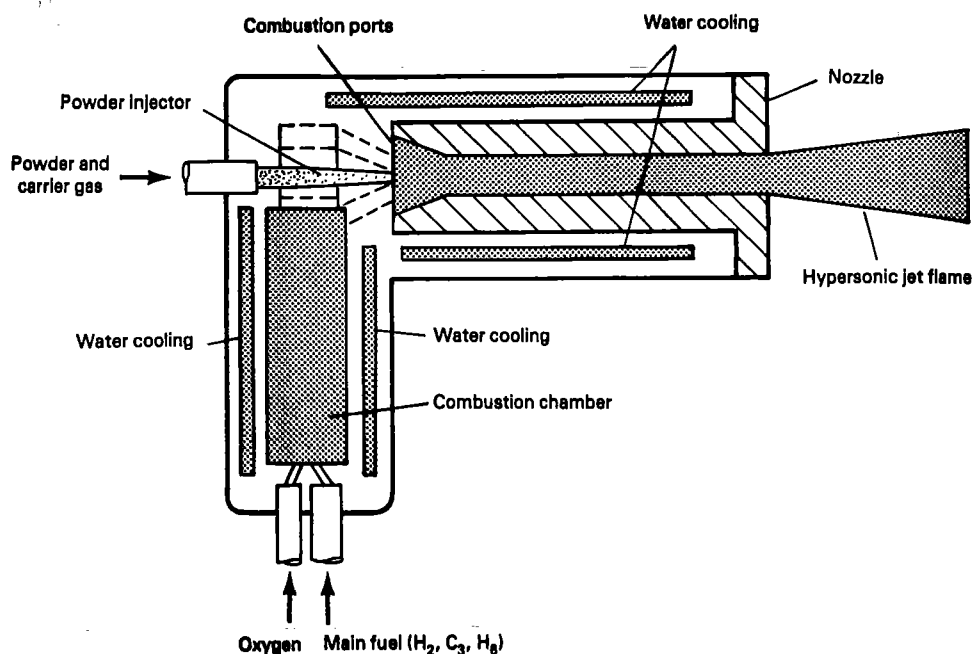


Figuur I.1: schematische weergave van vlamspuiten met een draadvormige voeding [92HEI].

* De referenties van de appendices werden opgenomen in de algemene lijst van referenties.

deeltjes kan het proces worden voorzien van een extra kanaal voor het inbrengen van perslucht. Niet alleen levert dit een extra versnelling van de deeltjes op (impactsnelheden tot 30 m/s voor poeders en tot 180 m/s bij een draadvormige voeding), maar hiermee kan eveneens de atomisatie van een draadvormige voeding beter worden gecontroleerd.

- ◇ **High-velocity-oxygen-fuel spuiten (HVOF):** Dit proces, dat oorspronkelijk bedacht werd met de namen 'hypersonisch vlamspuiten (*hypersonic combustion flame spraying (HCFS)*)' [91FAU] en 'high velocity flame spraying (HVFS)' [91LUGb], is oorspronkelijk ontstaan vanuit het vlamspuiten. De verbranding van het brandstof-zuurstof mengsel vindt hierbij plaats in een afzonderlijke verbrandingskamer, waarbij de verbrandingsgassen via een rechte hoek in een langwerpige venturi worden gestuwd. Aan het begin van deze venturi wordt het poeder (korrelgrootte typisch tussen 15 en 65 μm [98MCC]) met behulp van een draaggas in de stroom verbrandingsgassen gebracht. Het smeltende poeder en de verbrandingsgassen worden vervolgens, onder invloed van de hoge druk in de verbrandingskamer en het venturi-effect, met hypersonische snelheden naar buiten gestuwd. (figuur I.2). Temperaturen tot 3100°C en impactsnelheden variërend van 300 tot 1800 m/s werden gerapporteerd [98MCC, 91FAU]. Omwille van de supersonische snelheden en de daarmee gepaard gaande superieure deklaagdichtheden en hechtingssterktes, heeft het HVOF spuiten zich ontwikkeld tot een volwaardige techniek voor het spuiten van hoogwaardige deklagen waarvan de kwaliteit via de meer conventionele technieken niet zou kunnen worden gegarandeerd.



Figuur I.2.: Schematische weergave van een toorts voor het high-velocity-oxygen-fuel spuiten (HVOF) (Jet-Kote principe) [91FAU]

De superieure hechting wordt veroorzaakt door de verbeterde uitspreiding van de gesmolten deeltjes bij impact op het substraat en de bijgevolg toegenomen contactoppervlakte van een lamel met de onderliggende oppervlakken. Deze verbeterde uitspreiding zou niet enkel op rekening komen van het kinetisch effect van de verhoogde impactsnelheid, maar een gedeelte van de impactenergie zou ook omgezet worden in warmte die extra aan het deeltje wordt toegevoerd en een verlaagde viscositeit induceert [90KAU]. Bijkomend onderzoek heeft aangetoond dat er vermoedelijk nog een ander effect een rol zou kunnen spelen. Omwille van de supersonische impactsnelheden zouden de deeltjes het substraatoppervlak *shotpeen*en, waardoor drukspanningen aan het substraat-deklaag grensvlak worden geïntroduceerd in plaats van de trekspanningen die bij de andere technieken een afspringen van de deklaag kunnen veroorzaken [98KURb, 98MCC]. Een verhoogde hechtingssterkte met het substraat, een superieure cohesie van de deklaag zelf en de mogelijkheid om dikkere lagen aan te brengen is hiervan het logisch resultaat.

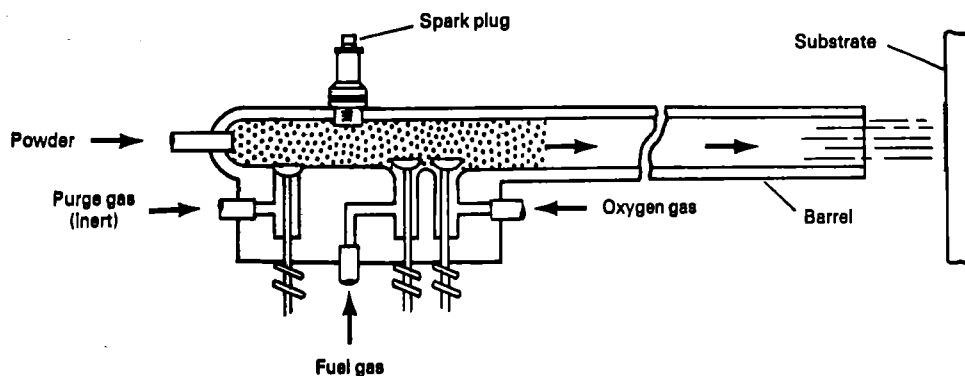
De steile opgang en het succes dat het HVOF spuiten het laatste decennium heeft gekend, heeft er toe geleid dat ondertussen verschillende afgeleiden werden en worden ontwikkeld. In de eerste plaats werden alternatieven voor het gebruik van acetyleen onderzocht. Hierbij bleken verschillende andere brandstoffen (propyleen, propaan, waterstof) evenzeer te voldoen, zodat nu een brandstof (of een mengsel) kan worden gekozen die het meest aan de technische (toepassingsgericht) als aan de economische vereisten voldoet. Een recente ontwikkeling die toelaat om hogere deeltjessnelheden te verkrijgen bij relatief lage gastemperaturen maakt zelfs gebruik van kerosine of diesel als brandstof, hetgeen niet enkel het vermelde technische voordeel blijkt op te leveren, maar hetgeen eveneens de kosten voor het spuiten van materialen aanzienlijk kan drukken [98MCC, 97COU]. Omwille van de aggregatietoestand van de brandstof bij verbranding (vloeibaar, i.p.v. gasvormig bij de andere brandstoffen) werd deze techniek bedacht met de naam '*high velocity oxyliquid fuel spuiten (HVOLF)*'.

Het gebruik van lucht i.p.v. zuurstof als verbranding inducerend medium (*High Velocity Air Fuel spuiten (HVAF)*) werd naar voor geschoven als een economisch en technisch aantrekkelijk alternatief [98VARA, 95AKI]. Vlamtemperaturen tot 6500°C en impactsnelheden tot 3000 m/s werden genoteerd. Bij nader onderzoek blijkt het HVAF spuiten echter andere, maar daarom niet minderwaardige, eigenschappen op te leveren voor deklagen die op basis van eenzelfde poeder werden gespoten [98JAC]. Een ten opzichte van het HVOF spuiten verlaagd zuurstofgehalte, zowel voor de verbranding als in de verbrandingsgassen, zal hierbij ongetwijfeld een invloed hebben op de enthalpie die wordt opgewekt, op de wijze waarop deze aan het te spuiten materiaal wordt overgedragen en op de oxidatiegraad van de poederdeeltjes. Deze factoren vormen slechts een beperkte selectie uit de groep variabelen die het verschil tussen HVOF en HVAF bepalen. Voorlopig zal voor iedere toepassing en ieder materiaal afzonderlijk moeten worden bepaald wat de beste methode is, maar naarmate het HVAF spuiten verder wordt ontwikkeld, zal er meer duidelijkheid komen in de te volgen selectiestrategie.

Op het gebied van de voeding werden ook pogingen ondernomen om een HVOF proces voor draad te ontwikkelen, het zogenaamde '*high velocity impact fusion*'

process (HVIF)' [93BRO]. Hierbij werd getracht om via de centrale injectiepoort draad i.p.v. poeder aan het systeem toe te voeren. Buiten enkele publicaties, daterend van 1993 en telkens van Browson, werd hierover geen verdere informatie teruggevonden. Of de reden voor het schijnbaar stopzetten van het onderzoek van economische dan wel technische aard was, kon niet worden achterhaald. Nochtans lijkt het modificeren van het HVOF naar het HVIF systeem een technisch haalbare kaart te zijn (in analogie met het vlamspuiten) en lijkt dit een verbetering van de eigenschappen van draadgespoten deklagen te kunnen opleveren (hogere impactsnelheden). De eigenschappen van via het vlamspuiten van draad verkregen deklagen zijn echter al veel beter dan deze verkregen via het vlamspuiten van poeder. Dit laatste vereist veelal nog een nakomende warmtebehandeling om de porositeit te verlagen en de microstructuur te optimaliseren, terwijl een dergelijke nabehandeling voor draadgespoten lagen niet nodig blijkt te zijn [93THO, 92HEI]. Vermoedelijk was het verschil tussen de met het vlamspuiten en de met het HVIF spuiten verkregen eigenschappen niet voldoende groot om een economisch haalbaar alternatief voor het vlamspuiten te kunnen aanbieden.

- ◇ **Detonatiespuiten** (*Detonation-gun of D-gun*): Deze techniek gebruikt de energie van gecontroleerde explosies van zuurstof-acetyleen mengsels om de vereiste smeltwarmte en kinetische energie te induceren. Een detonatietoorts bestaat in essentie uit een watergekoelde buis waarin aan het gesloten uiteinde een gedoseerd mengsel van zuurstof, acetyleen en poeder wordt geïnjecteerd, dat vervolgens door een elektrische vonkontlading wordt ontstoken (figuur I.3). Door het induceren van een sequentie van dergelijke explosies (4 tot 8 explosies per seconde, met een stikstofspoeling na iedere ontsteking) ontstaat een gecontroleerde opeenvolging van schokgolven die de vereiste smeltwarmte leveren en de deeltjes versnellen tot extreem hoge uitgangssnelheden (800 tot 910 m/s bij temperaturen tot 4000°C [93THO, 91FAU]). Ook hier blijkt de omzetting van kinetische impactenergie naar warmte een belangrijke rol te spelen voor het bekomen van een goede hechting [92HEI]. In tegenstelling tot de andere technieken is er bij het D-gun spuiten geen continue poedertoevoer naar het gespoten oppervlak. Gezien de tijdsintervallen waarvan sprake is, blijkt dit echter geen noemenswaardige invloed op het depositieproces te vertonen. Ook bij de andere processen wordt de deklaag of component opgebouwd door de discontinue impact van al dan niet volledig gesmolten deeltjes, waarbij de stollingssnelheid hoger is dan de impactsnelheid. De



Figuur I.3: Schematische weergave van een detonatie toorts [91FAU].

invloed van het ritme waarmee nieuwe deeltjes worden aangevoerd is in deze zin quasi verwaarloosbaar.

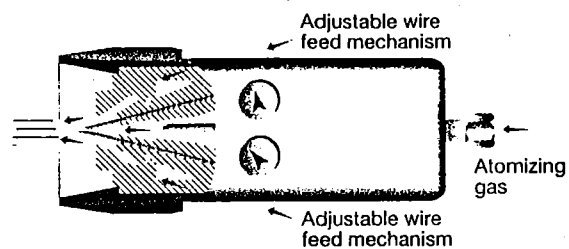
Qua toepassingen zal het detonatiespuiten voornamelijk worden aangewend voor de depositie van materialen die sterk gevoelig zijn voor decompositie. De afstand die het smeltende poeder binnen de toorts aflegt is veel langer en de afstand van de toortsmond tot het de spuiten werkstuk veel korter in vergelijking tot de andere thermisch spuittechnieken. Hierdoor kan vermenging en reactie met de uitwendige atmosfeer, hetgeen veelal verantwoordelijk is voor de ontbinding van de gespoten componenten (cf. § 2.2.2.3), tot een minimum worden beperkt [91FAU].

Tenslotte dient te worden vermeld dat, omwille van de opeenvolgende explosies, het detonatiespuiten qua geluidsoverlast ver boven de andere technieken uitsteekt [92HEI]. Detonatiespuiten vereist dus een relatief hoge bijkomende investeringskost teneinde de arbeiders afdoende te beschermen. Het is omwille van deze hoge investeringen dat deze techniek slechts in gespecialiseerde firma's wordt teruggevonden en enkel wordt aangewend voor de vermelde specifieke toepassingen. Hierbij kan zelfs worden verwacht dat, mits nog enkele bijkomende ontwikkelingen om de decompositie van materialen te beperken bij het HVOF- en plasmaspuiten, het detonatiespuiten op korte termijn naar de geschiedenis zal worden verwezen.

Thermisch spuiten gebaseerd op elektrische warmtegeneratie

- ◇ **Elektrisch draadspuiten:** Ongeveer gelijktijdig met het vlamspuiten van poeders ontwikkelden Schoop en zijn medewerkers het elektrisch draadspuiten [98SUL, 97BER]. In essentie bestaat het proces hierin dat twee elektrisch geleidende draden continu aan het systeem worden gevoed en via een elektrische boog tussen de twee draaduiteinden worden afgesmolten. Beide uiteinden worden vervolgens met behulp van een gasstroom (gewoonlijk perslucht) geatomiseerd en de resulterende druppels worden geprojecteerd, bv. naar een substraat (figuur I.4). De elektrische boog ontstaat via contactontsteking tussen de uiteinden.

De boogtemperatuur van circa 6000°C maakt dat het elektrisch draadspuiten quasi de grootste spuitcapaciteit heeft van de tot hiertoe voorgestelde technieken [97VANA], maar anderzijds kunnen enkel geleidende en tot draad verwerkbare materialen als voeding worden aangewend. Door gebruik te maken van twee draden met een verschillende samenstelling kunnen eveneens pseudolegeringen of metaal-metaal composieten worden aangemaakt. Om dit proces te vergemakkelijken werden het laatste decennium ook verschillende beklede draden ontwikkeld, waarbij het ene materiaal de kern van de draad en het andere materiaal de rand van de draad vormt [92HEI]. Dergelijke draden laten eventueel ook toe om niet geleidende materialen te verwerken (als kernmateriaal) op voorwaarde dat het smeltpunt onder de boogtemperatuur gelegen is. De kern kan ook worden opgebouwd uit een composietmateriaal, waarbij bv. keramische



Figuur I.4: Schematische weergave van het elektrisch draadspuiten [92HEI].

deeltjes worden ingebouwd in een metallische matrix om zodoende deeltjesverstevigde deklagen te bekomen. Een analoog procédé laat toe om zelfsmurende nikkel-grafiet en ijzer-grafiet deklagen te bekomen [94MCC, 94ZAL].

De hedendaagse elektrische draadspuitsystemen zijn zodanig goed ontwikkeld dat impactsnelheden tot 240 m/s kunnen worden gehaald [93THO]. Deze snelheden zijn voldoende om met de meeste materialen hoogwaardige deklagen op te bouwen. Omwille van deze reden, de hoge spuitcapaciteit, de enorm hoge energie-efficiëntie (*De elektrische energie wordt volledig gebruikt voor het smelten van de draden, terwijl bij de brandstof gevoede processen een groot gedeelte van de energie als warmte in de omgeving wordt gedissipeerd*) en de compactheid van deze systemen (*gemakkelijk transport en gebruik*) is het elektrisch draadspuiten kunnen uitgroeien tot de meest gebruikte techniek voor het aanbrengen van hoogwaardige metallische lagen. Dit succes wordt o.a. geïllustreerd in de vliegtuigbouw, waar het overheersende plasmaspuiten (zie verder) geleidelijk aan terrein moet prijs geven ten voordele van het elektrisch draadspuiten [97VANA]. Voor het aanbrengen van o.a. niet geleidende of moeilijk tot draad verwerkbare materialen en voor bepaalde veeleisende toepassingen moet echter een beroep worden gedaan op de andere technieken, waarbij vooral het HVOF en plasmaspuiten in sterke mate de toekomst zullen bepalen (cf. § I.a.2).

- ◇ **Plasmaspuiten:** Bij het plasmaspuiten wordt de vereiste smeltwarmte geïnduceerd via de gedeeltelijke ionisatie van een gasmengsel. De ionisatie wordt verwezenlijkt met behulp van een elektrische boog. De geïoniseerde gasmaterie wordt aangeduid als 'plasma' en kan temperaturen tot 15000°C bereiken. Afhankelijk van de gasdebieten, de aard van het toestel en de omgeving, kunnen impactsnelheden van 240 tot 1200 m/s worden gerealiseerd [97VANA, 93THO]. Het plasmaspuiten wordt uitgebreid besproken in § 2.2.
- ◇ **Laserdepositie:** Het gebruik van elektrisch opgewekte laserenergie voor het smelten van poedervormige materialen wordt aangewend sinds het begin van de jaren negentig [92TAN, 91LUGb]. De hoge energiedichtheid van bepaalde lasers laat toe om keramische materialen over zeer kleine gebieden te deponeren. Zo werd een proces ontwikkeld waarbij de combinatie van een laser en een voedingseenheid voor submicron poederdeeltjes toelaat dunne metallische en keramische lagen af te zetten op micro-elektronische componenten [92TAN]. Op basis van de beschikbare literatuurgegevens is het echter niet duidelijk of de vermelde depositie al dan niet wordt geïnduceerd via een gasstroom. Het is nl. mogelijk dat in de vermelde publicaties het zogenaamde *lasercladden* wordt bedoeld. Hierbij wordt een poeder- of draadvormige voeding met behulp van een laser rechtstreeks af- en ingesmolten aan de op te bouwen deklaag of component. Deze techniek wordt sinds enkele jaren o.a. gebruikt voor het snel aanmaken van prototypes (*rapid prototyping*), maar in essentie ontbreekt hierbij de door een gasstroom geïnduceerde hogesnelheidsprojectie die in de definiëring van het thermisch spuiten vervat zit [98GRA, 97BIE]. Of de door Tani [92TAN] en Lugscheider [91LUGb] vermelde laserdepositie dus werkelijk als een thermisch spuittechniek kan worden aanzien is niet duidelijk, alhoewel mogelijk.

Het gebruik van laserenergie voor de nabehandeling van thermisch gespoten lagen en componenten is wel gekend. Deze en andere nabehandelingstechnieken zullen worden besproken in § I.a.3.

Gemengde technieken

- ◇ **Sonarc proces:** Het sonarc proces combineert het elektrisch draadspuiten en de HVOF technieken in één enkel toestel [93STE, 90HER]. De elektrisch afgesmolten draaduiteindes worden geatomiseerd en meegenomen door de uitlaatgassen van de HVOF eenheid. Daar waar bij het gewoon draadspuiten de afgesmolten druppels quasi ogenblikkelijk door de perslucht worden afgekoeld en hierdoor een verhoogde viscositeit of reeds een gedeeltelijk vaste toestand zullen vertonen bij impact (verslechtering van de lamelvorming), laat de HVOF vlam toe om de efficiëntie van het smeltgedrag te verbeteren. Een bijkomende troef is dat de impactsnelheden hierbij worden vertienvoudigd. De hoge spuit- en energie-efficiëntie van het elektrisch draadspuiten wordt gecombineerd met het verbeterd smeltgedrag en de betere lamelvorming en hechting die de HVOF gespoten deklagen kenmerkt.

Gelijktijdige injectie van harde deeltjes (bv. keramieken) in de HVOF vlam laat eveneens toe om composietmaterialen te deponeren, zonder hierbij op de vermelde beklede of gevulde draden een beroep te moeten doen [95KUM]. Qua grondstofkosten kan dit een sterk voordeel opleveren. Anderzijds bestaat bij co-depositie een sterk gevaar voor het optreden van segregatie in de HVOF vlam (cf. § 4.1). Een sterk doorgedreven controle van de spuitparameters is onontbeerlijk om hieraan het hoofd te beiden. Een afweging van grondstof- versus productiekosten zal dus moeten uitwijzen of het gebruik van composietdraden dan wel co-depositie de aangewezen methode is om de composietstructuren te bekomen.

I.a.2. Thermisch spuittechnieken: een vergelijking

In het voorgaande werden de verschillende thermisch spuittechnieken besproken vanuit een technologisch standpunt. Zoals reeds werd aangegeven door de temperaturen, de impactsnelheden en de mogelijkheden betreffende de depositie van zowel eenfasige als composietmaterialen, dient de keuze voor een thermisch spuittechniek te worden gebaseerd op een vergelijking in functie van het te spuiten materiaal en de beoogde toepassing. Om hieraan tegemoet te komen wordt in tabel I.1 voor iedere techniek een overzicht gegeven van de belangrijkste parameters en de verwachte relatieve deklaageigenschappen.

Voor het laserspuiten werden geen data in tabel I.1 opgenomen. Dit is te wijten aan het gebrek aan informatie dat omtrent deze techniek werd teruggevonden (cf. supra).

De waarden voor het sonarc proces werden bepaald op basis van de analyse van het proces in functie van de processtappen (i.e. elektrisch draadspuiten in combinatie met HVOF spuiten). Zo zal de benodigde energie voor het smelten van de materialen (E_s) volledig worden gecontroleerd door het elektrisch benodigd vermogen voor het afsmelten van de draden, terwijl de impactsnelheid (v) wordt bepaald door het HVOF gedeelte. De productiekosten worden enerzijds bepaald door de duurste component, i.e. het HVOF gedeelte, maar anderzijds zal de energie-efficiëntie van het draadspuitgedeelte de kosten kunnen drukken, zodat hier geopteerd werd voor het gemiddelde van de kostprijs van de samenstellende componenten, enz.

Voor het plasmaspuiten (PS) wordt nog een onderscheid gemaakt naargelang de aard van het toestel waarmee (*conventioneel (APS) of hoog-energetisch plasmaspuiten (HEPS)*) en de atmosfeer waarin (*lucht (APS), vacuüm (VPS) of onder water (OWPS)*) het spuiten plaatsvindt. Deze parameters bepalen in sterke mate de temperaturen en impactsnelheden die kunnen worden gerealiseerd (cf. § 2.2). PS onder een inerte atmosfeer wordt niet in de tabel vermeld. Het gedrag van het plasma en de warmte-overdracht naar de deeltjes worden weliswaar beïnvloed door de thermische (warmtegeleiding en -overdracht, ...) en transporteigenschappen (viscositeit, Reynolds getal, ...) van het medium waarin wordt gespoten, maar er wordt veelal aangenomen dat, bij atmosferische druk, de afwijking bij een inerte atmosfeer ten opzichte van de situatie bij het spuiten in lucht verwaarloosbaar is. De vermelde parameters voor het spuiten in lucht kunnen dus voor het inert spuiten worden overgenomen met uitzondering van het oxidegehalte in de deklagen, dat in de grootteorde van ppm's gelegen is, en de productiekosten die, omwille het instellen van de inerte atmosfeer, de waarde voor VPS zullen evenaren. Voor een inerte stikstof atmosfeer is de benadering aanvaardbaar in die zin dat lucht grotendeels uit stikstofmoleculen is opgebouwd. Bij het gebruik van een inerte argon atmosfeer dient deze benadering met de nodige omzichtigheid te worden behandeld en zijn enkele kleine correcties in functie van een verlaagde viscositeit en thermische geleiding vereist [94BOU].

<i>Proces</i>	<i>E_s</i> (kW/kg)	<i>T_p</i> (°C)	<i>v</i> (m/s)	<i>ox.</i> (vol.%)	<i>adh.</i>	<i>coh.</i>	<i>prod. kost</i>
VP	11-22	3000	30	6	3	3	3
VD	11-22	3000	180	4	4	4	3
DG	220	4000	800-910	0.1	8	9	10
HVOF	22-200	3100	300-1800	0.2	9	9	5
DS	0.2-0.4	6000	240	0.5-3	6	6	1
Sonarc	0.2-0.4	6000	300-1800	0.2	9	9	3
APS	13-22	10000	240	0.5-1	6	6	5
VPS	11-22	15000	240-610	ppm's	9	9	9
IPS	12-22	14000	240	0.1	8	8	7
OWPS	12-22	12000	> 240	0.2	8	7	5
HEPS	9-13	15000	240-1400	0.1	8	9	4

Tabel I.1: Overzicht van enkele parameters en de relatieve deklaageigenschappen van de verschillende thermisch spuittechnieken. (*E_s*: vereiste energie om de voeding te smelten, *T_p*: maximale temperatuur in het hitte-inducerend medium, *v*: impactsnelheid, *ox.*: gemiddeld oxidegehalte van de deklagen, *adh.*: relatieve adhesiesterkte van de deklagen (1 is laag, 10 is hoog), *coh.*: relatieve cohesie in de deklaag (1 is laag, 10 is hoog), *prod. kost*: relatieve productiekosten (1 is laag, 10 is hoog)(VP: vlamspuiten met poeder, VD: vlamspuiten met draad, HVOF: high velocity oxygen fuel, DG: detonation gun, DS: elektrisch draadspuiten, APS: plasmaspuiten (PS) onder atmosferische condities (Atmospheric Plasma Spraying), VPS: PS onder vacuüm, IPS: Inert PS, HEPS: hoog-energetisch PS, OWPS: onder water PS). Deze tabel werd gecompileerd op basis van [97VANA, 93THO, 92HEI, 91SMI, 87LUG] en enkele persoonlijke beschouwingen die in de tekst worden toegelicht.

Op basis van tabel I.1 kunnen nu enkele belangrijke vergelijkingspunten naar voor worden geschoven:

- Vanuit een economisch standpunt (*benodigde energie E_S voor het smelten van de materialen en productiekosten*) valt vooral het grote verschil op tussen het elektrisch draadspuiten (DS) en het detonatiespuiten (DG), terwijl de andere technieken zich tussen deze twee uitersten situeren [93THO, 91FAU]. Deze verschillen werden reeds aangehaald bij de bespreking van de technieken zelf (§ I.a.1). Ze bevestigen opnieuw dat het DG spuiten gedoemd is om te verdwijnen wegens economische redenen en het beperkt technisch voordeel (T_p) t.o.v. de andere technieken.
- Het DS vormt voor het produceren van deklagen uit metallische, tot draad verwerkbare materialen ongetwijfeld de economisch en energetisch voordeligste methode. De adhesie- en cohesiesterkte zijn voor de meeste toepassingen ruim voldoende en het oxidegehalte is veelal tolerabel. Mits het gebruik van beklede of gevulde draden behoort de productie van metaal-matrix-composieten (MMC's) eveneens tot de mogelijkheden.
- Indien een superieure adhesie en/of cohesie van belang is, dient voor materialen met een smelttemperatuur lager dan 3100°C het HVOF spuiten te worden aangewend. Het oxidegehalte is vrij gering. De productiekosten zijn aanvaardbaar, maar het energieverbruik ligt aan de hoge kant. Voor poedervormige materialen die voldoen aan de temperatuursvereisten (voornamelijk metalen) en de productie van MMC deklagen zal het HVOF spuiten op korte termijn de markt voor laagsmeltende verbindingen gaan overheersen (cf. figuur 2.6).
- Omwille van de geringe adhesie- en cohesiesterkte en het vrij hoge oxidegehalte van vlamgespoten lagen in vergelijking met de lagen bekomen via HVOF, wordt het vlamspuiten geleidelijk aan uit de markt weg geconcentreerd. Op termijn zal het, ondanks de lage productiekosten, nog enkel worden aangewend voor hersteloperaties van componenten die enkel aan bepaalde vormvereisten moeten voldoen, zonder hierbij aan strenge mechanische, thermische of elektronische eisen te moeten beantwoorden. Omwille van deze verschuiving zal de kostprijs geleidelijk aan toenemen (vraag en aanbod), waardoor DS en HVOF spuiten nog aan belang zullen toenemen (cf. figuur 2.6).
- Voor materialen met een hoog smeltpunt (o.a. keramieken) is het gebruik van plasmaspuiten onvermijdelijk. Vermits het belang van deze materialen meer en meer op de voorgrond treedt voor hoogtechnologische toepassingen, valt het te verwachten dat het leeuwenaandeel dat het plasmaspuiten op de thermische spuitmarkt inneemt nog voor verschillende decennia zal stand houden. Een beperkt gedeelte van de markt zal echter door het HVOF spuiten worden overgenomen (cf. figuur 2.6). Dit laatste is voornamelijk te wijten aan het tot voor een decennium ontbreken van een techniek die bepaalde metaallegeringen met een vrij hoge T_m (bv. intermetallieken) kon verwerken. Dankzij de additionele smeltwarmte die tijdens HVOF spuiten aan het materiaal wordt toegevoegd (*omzetting van kinetische in thermische energie*), kunnen dergelijke materialen nu voordeliger verwerkt worden via deze techniek, daar waar dit vroeger enkel via het plasmaspuiten kon gebeuren.

- Binnen de verschillende plasmaspuittechnieken zal de keuze volledig worden bepaald door de toepassing en de vereiste deklaageigenschappen. Praktisch alle gekende materialen kunnen via APS worden verwerkt, maar deze lagen vertonen een vrij lage adhesie- en cohesiesterkte in vergelijking met de lagen verkregen via andere op het plasmaspuiten gebaseerde methodes (§ 2.2). Gezien de hoge productiekosten voor VPS (hoog energieverbruik voor het verwezenlijken van het vacuüm), zal deze techniek enkel worden aangewend indien een superieure adhesie en/of een minimaal oxidegehalte vereist is. Voor alle andere toepassingen blijkt het gebruik van HEPS superieur te zijn, zowel op technologisch als economisch gebied. Het voordeel van OWPS situeert zich voornamelijk op het ecologisch gebied (cf. § 2.2).

Tabel I.1 en de voorgaande beschouwingen laten nu toe om, bij het gebruik van thermisch spuiten in een productiecyclus, een beredeneerde keuze te maken van de techniek en het materiaal in functie van de beoogde toepassing. Vanzelfsprekend zal de uiteindelijke keuze niet enkel worden bepaald door deze factoren (*ook de prijs en de eigenschappen van de vereiste grondstoffen, de spuitparameters, een eventuele voor- en/of nabehandeling, de eisen van de klant, ..., spelen een rol*), maar de synergie tussen spuittechniek, materiaal en toepassing laat wel toe om een eerste selectie van de verschillende factoren door te voeren en te verfijnen in functie van de bereikte resultaten.

I.a.3. Voor en -nabehandelingen

Tenslotte dient er op te worden gewezen dat het al dan niet gebruik van een voor- en/of nabehandeling evenzeer moet worden overwogen.

Wat betreft de **voorbehandelingen** dienen zowel de poeders (*voor draden worden tot nu toe geen voorbehandelingen gebruikt*) als het substraat in beschouwing te worden genomen [98PAW]. Poreuze of qua vorm onregelmatige poeders kunnen via een voorafgaande plasmadensificatie worden verdicht en gesferoïdiserd om respectievelijk de thermische eigenschappen en de vloeibaarheid te verbeteren. Drogen van het poeder kan noodzakelijk zijn om het hygroscopisch samenkleven van de deeltjes te elimineren (cf. plasmaspuiten van $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ lagen, § 5.3.3). Bovendien werd aangetoond dat een voorverwarming van het poeder gunstige effecten kan hebben op de uiteindelijke deklaageigenschappen. De tijdens het spuiten overgedragen thermische energie wordt gesuperponeerd bovenop de energie die via de voorverwarming werd toegediend. Dit resulteert in een betere doorsmelting en een betere lamelvorming naarmate de voorverwarming hoger is [96CZE]. Een analoge voorverwarming voor draden werd nog niet onderzocht, maar lijkt technologisch zeker realiseerbaar te zijn.

Wat betreft het substraat dient in de eerste plaats het residu van een oude laag of een oxidelaag te worden verwijderd via afdraaien, frezen of een hoge-energie waterjet. Voorafgaande afronding van bepaalde hoeken kan eveneens noodzakelijk blijken om mogelijke punten van scheurinitiatie te elimineren. In vele gevallen kan echter onmiddellijk worden overgegaan tot de eigenlijke en veelal noodzakelijke voorbehandeling, nl. een ontvetting van het substraatooppervlak met ethanol of andere organische solventen, al dan niet gevolgd door het stralen met bv. alumina of vermalen metaalslakken [94TUC]. Zowel de korrelgrootte als de vorm van het straalmetaal moeten hierbij zorgvuldig worden gecontroleerd. Te fijne of ronde

deeltjes zullen het oppervlak eerder *shotpeenen* en dus vervlakken dan verruwen, terwijl te grof materiaal in het oppervlak diepe kraters zal achterlaten die niet volledig door het gespoten materiaal kunnen worden opgevuld [96HOW]. Een optimale ruwheid biedt aan de eerste laag lamellen de kans om zich op een mechanische wijze te verankeren aan het substraat. Dit is noodzakelijk om een goede hechting van de laag aan het substraat te garanderen. Omwille van de hoge afkoelsnelheden is de kans immers gering dat een diffusiebinding tussen de laag en het substraat kan ontstaan, zodat voor de meeste materialen en toepassingen de hechting volledig via een mechanische weg moet worden gerealiseerd. Een eventuele nabehandeling kan hierbij wel enige diffusie induceren (zie verder), maar voor bv. keramische materialen zal dit verwaarloosbaar zijn. Ruwheden tussen 3.8 en 7.6 μm . (R_a waarde) zijn veelal voldoende om een goede hechting van de lagen te verkrijgen [96HOW]. Zowel de boven- als de ondergrens worden hierbij bepaald door de vloeibaarheid, het uitspreidgedrag (bevochtiging) en de stollingssnelheid van de gesmolten materiaaldeeltjes bij impact [98NAK, 96SOB]. In het geval van een te lage ruwheid zijn er onvoldoende verankeringspunten aanwezig om een voldoende hechting te garanderen; bij een te hoge ruwheid worden de holtes niet volledig opgevuld door de snel stollende lamellen, met een verlies aan contactoppervlakte en hechtingssterkte tot gevolg [92FUK]. Afhankelijk van de materiaal- en substraateigenschappen zal er dus naar een optimale ruwheid moeten worden gezocht om een optimale hechting te kunnen garanderen. Let wel dat voor bepaalde materiaalcombinaties geen verruwing, maar enkel een ontvetting van het oppervlak nodig is. Zo werd bij het plasmaspuiten van alumina op glasplaatjes een goede hechtingssterkte waargenomen, zonder dat hierbij een voorafgaande verruwing van het glasoppervlak was doorgevoerd. Een thermisch geïnduceerde verzachting van het glasoppervlak liet de impacterende alumina deeltjes toe om zich in het oppervlak vast te zetten (*MTM, industrieel project*). Een voorafgaande verruwing van het substraatoppervlak kan eveneens worden vermeden door gebruik te maken van een zogenaamde verbindingslaag. De materialen die hiervoor worden gebruikt, o.a. Ni-Al, Ni-Cr-Al, Mo en bepaalde Ni composieten, bezitten de eigenschap dat zij een goede hechting vertonen met praktisch alle materialen zonder dat een bijkomende voorbehandeling van het substraatoppervlak noodzakelijk is [96HOW]. Een dunne laag van dergelijk materiaal kan dan als verankeringsbasis voor de eigenlijke laag fungeren. Dit kan vooral voordelig zijn voor substraten die te dun, te hard of te onpraktisch zijn om te worden gestraald. Tenslotte laten bepaalde plasma-installaties ook toe om de elektrische boog in de zogenaamde 'reverse-mode' te schakelen [90HER]. Door een *geleidend* substraat als anode te gebruiken zal de elektrische boog de oppervlaktelaag van het substraat sputteren. Hierdoor wordt een zeer reactief oppervlak verkregen dat geen bijkomende voorbehandeling behoeft indien de laag onmiddellijk na zuivering wordt gedeponed.

Voor bepaalde materiaalcombinaties is het eveneens voordelig om het substraat voor te verwarmen alvorens het thermisch spuiten aan te vangen. Dit dient te worden gekaderd in het optreden van thermische spanningen aan het grensvlak omwille van het verschil in thermische uitzettingscoëfficiënt tussen het substraatmateriaal en het thermisch gespoten materiaal. Indien deze grensvlakspanningen te hoog worden zal de laag haar hechtingssterkte verliezen en eventueel gedeeltelijk of geheel afspringen. Zo werd bv. experimenteel ondervonden dat voor het spuiten van Cr_2O_3 op staal geen voorverwarming vereist is, terwijl voor het hechten van een Ni20Cr laag op staal dit wel noodzakelijk is (cf. § 5.3 en 6.3). Vermits dit verschil niet enkel wordt bepaald

door het verschil in thermische uitzettingscoëfficiënt, maar ook door de verhouding tussen de temperaturen van substraat- en gedeponerd materiaal tijdens het spuiten, de warmtegeleiding in en tussen de materialen de spuitafstand enz. [92KUR], kan niet exact worden voorspeld wat er bij een bepaalde combinatie van materialen en spuitparameters zal gebeuren. Bijgevolg dient het al dan niet opnemen en de mate van voorverwarmen mee in de optimalisatieprocedure van het globale spuitproces te worden opgenomen. Het probleem van de thermische grensvlakspanningen kan ook worden opgevangen door het gebruik van de hiervoor vermelde verbindinglagen, maar waarbij het materiaal zodanig wordt gekozen dat het verschil tussen de thermische uitzettingscoëfficiënten wordt verdeeld over twee grensvlakken die dan beide intact blijven.

Eén van de nieuwste technieken qua voorbehandelingen is het zogenaamde PROTAL proces [98COD]. Een laser, die de toorts voorafgaat, reinigt eerst het oppervlak en zorgt eventueel voor een warmtebehandeling van het substraat. De reiniging wordt hierbij geïnduceerd door de zeer lokale en oppervlakkige verhitting die erosie en/of dissociatie van onzuiverheden en oxides veroorzaakt. Een dergelijke procedure zou de vereiste handelingen voor het stralen en ontvetten van de substraten kunnen overbodig maken, hetgeen economisch een sterke verlaging van de productiekosten kan opleveren. De energiekosten voor het implementeren van de laser worden ruimschoots gecompenseerd door de sterke verlaging van de arbeidskosten. Bovendien kan de laser zelfs tijdens en onmiddellijk na het spuiten worden gebruikt voor respectievelijk een verbetering van de lamelvorming en de nabehandeling [98EGU]. Niet alleen vanuit een technologisch standpunt is dit interessant, ook een bijkomende financiële besparing zal het logisch gevolg zijn; er is immers geen extra installatie voor nabehandeling noodzakelijk en de handeling voor het verplaatsen van de spuiteenheid naar de nabehandeling vervalt.

De **nabehandeling** heeft tot doel een extra diffusie in en/of herkristallisatie van de laag te bewerkstelligen. Hierdoor worden de poriën in de thermisch gespoten laag gesloten en kan eventueel de microstructuur worden bijgestuurd in functie van de beoogde mechanische eigenschappen. De diffusie tussen substraat en deklaag wordt eveneens bevorderd, hetgeen de hechting zal verbeteren. Een dergelijke diffusiebehandeling kan niet alleen via een laser worden doorgevoerd [98OTM, 91LUGb], maar evenzeer door de vlam van het thermisch spuitproces zelf (*fusion*) [91LUGb]. Eigenlijk is dit de methode die van bij het ontstaan van het thermisch spuiten voor de nabehandeling werd gebruikt. Omwille van de beperkte adhesie- en cohesiesterkte van vlamgespoten lagen (cf. tabel I.1) bleek een dergelijke nabehandeling veelal vereist te zijn om aan de specificaties te voldoen. Deze methode wordt voornamelijk nog aangewend bij de productie van lagen uit insmeltlegeringen [97VANA, 92HEI]. Andere toepassingen zijn het induceren van in-situ reacties tussen thermisch gespoten multilagen [98OKI] en het hersmelten van thermisch gespoten keramische lagen teneinde een verlaagde porositeit en verbeterde homogeniteit van de oppervlaktelaag te bekomen [97NIT].

De lagen kunnen ook aan een bijkomende diffusie en/of herkristallisatie worden onderworpen via de klassieke warmtebehandelingen in een oven [98ILAb, 95HEN] of via het heet isostatisch persen (HIP). Concrete voorbeelden van de laatst genoemde nabehandeling zijn het verdichten van plasmagespoten intermetallieken [97VANb] en de reparatie van beschadigde turbinebladen [91LUGb]. Zowel bij een gewone

warmtebehandeling als bij HIP wordt aan de beoogde fysische en chemische processen meer tijd gegund om naar hun evenwichtsstadium te evolueren. De hiervoor vermelde laser- en toortsbehandeling gaan immers gepaard met gelokaliseerde temperatuursgradiënten, zowel in tijd als in plaats (*voortschrijding van het inducerend hittefront*). Hierbij zijn de opwarmings- en afkoelsnelheden nog steeds vrij hoog, waardoor sterke afwijkingen t.o.v. de evenwichtssituatie kunnen optreden. Een bijkomend voordeel van de behandelingen in een oven of via HIP is dat de volledige laag aan de warmtebehandeling wordt onderworpen, daar waar bij de vermelde laser- en toortsbehandelingen het effect zal variëren met de diepte in de laag [91COS].

Een andere nabehandeling van thermisch gespoten lagen bestaat uit het impregneren van de oppervlakteporiën met behulp van een hars of andere dichtingsmiddelen [98WIE]. Vooral wanneer corrosieresistentie van groot belang is, kan deze impregnatie een hulpmiddel zijn om de penetratie van het corroderend medium doorheen de eventuele open porositeit van de deklaag te beletten.

Tenslotte dient te worden vermeld dat thermisch gespoten lagen veelal een hoge oppervlakteruwheid vertonen. Vermits voor de meeste toepassingen een vrij glad oppervlak vereist is, dienen de meeste lagen via klassieke draai- en freesbewerkingen te worden bijgewerkt. Voor moeilijk bewerkbare materialen kan eventueel een beroep worden gedaan op schuur- en polijstmethodes [91LUGb].

I.b. De varianten van het plasmaspuiten

In dit appendixgedeelte worden een aantal niet-conventionele plasmaspuittechnieken voorgesteld. Het betreft zowel modificaties van het klassieke principe (ionisatie van de plasmagassen via een elektrische boog) als varianten met een gewijzigd ionisatiemechanisme. De beschrijving werd zeer summier gehouden en heeft enkel tot doel de lezer een overzicht van de mogelijkheden te bezorgen. Voor een gedetailleerde beschrijving wordt verwezen naar de vermelde referenties.

Conventioneel plasmaspuiten en Hoog-Energetisch Plasmaspuiten (Zie § 2.2).

Axiale poederinjectie bij conventioneel plasmaspuiten

Deze titel spreekt voor zich. Via een gewijzigd toortsontwerp slaagde de firma 'MetCon' erin om axiale poederinjectie te bekomen bij het conventionele plasmaspuiten [95ADV]. Zodoende wordt een rechtstreekse injectie van het poeder in de kern van het plasma gerealiseerd en kan de spreiding op de doorsmelting van de deeltjes aanzienlijk worden gereduceerd. De deeltjes worden immers rechtstreeks in de richting van de plasmagassen geprojecteerd en zodoende zonder afwijking doorheen de kern van het plasma meegenomen.

Het drie-kathode systeem

Hierbij worden de centra van drie plasmatoortsen op een denkbeeldige cirkel geplaatst met een hoek van 120° t.o.v. elkaar. Vervolgens worden zij zodanig gericht dat ze allen naar eenzelfde punt in de ruimte spuiten, waarbij dit punt gelegen is op een denkbeeldige rechte die in het centrum en loodrecht op het vlak van de cirkel staat. In dit punt vloeien de plasmastromen in elkaar en ontstaat een plasmapluim waarvan de as samenvalt met de voormelde rechte [98ZIE]. Hierdoor ontstaat een situatie die eveneens axiale poederinjectie toelaat. Ook de verwerking van draden, ingebracht volgens de asrichting, behoort tot de mogelijkheden [96ENT]. Hierbij staan de hoge snelheden in het globale plasma zowel in voor de atomisatie als voor de projectie van de afgesmolten druppels. De instelwaarden van de drie samenstellende plasma's dienen steeds identiek te zijn om zowel een energetische als dimensionale onbalans van het centrale plasma te vermijden. Deze technologische complicatie maakt een verdere marktpenetratie twijfelachtig.

Microplasmaspuiten

Dit is een miniaturisatie van de klassieke plasmatoortsen [98YUS]. De technologie werd recent voorgesteld op de 'International Thermal Spray Conference' te Nice in mei 1998. Het revolutionaire zit vooral in de toepassings-mogelijkheden. Daar waar bij een conventionele plasma-installatie de breedte van de in één beweging gespoten banden gemiddeld 20 à 40 mm bedraagt, laat het microplasmaspuiten toe om bandjes van 1 à 2 mm breedte neer te zetten. Bovendien worden dankzij de veel kleinere spot de opwarming van het substraat en de daaraan verbonden thermische spanningen sterk gereduceerd. Dit laat toe om, in vergelijking met het conventionele plasmaspuiten, veel dunnere substraten te bedekken.

Inductief gekoppeld plasmaspuiten (inductively coupled plasma (ICP))

De werking van deze plasmatoortsen is gebaseerd op het elektromagnetisch opwekken van een plasma in een door een elektrische spoel omgeven cilinder [93JIA, 92BOU] (principe analoog aan dit van de fusiereactoren). Het poeder wordt axiaal in de cilinder ingebracht en komt zodoende onmiddellijk in het heetste gedeelte van het plasma terecht; bovendien worden hogere verblijftijden waargenomen in vergelijking met het conventionele plasmaspuiten. De rechtstreekse injectie in het hart van het plasma en de verhoogde verblijftijd laten toe om vrij grote poederdeeltjes te verwerken (tot 100 à 200 μm). Dankzij de grote variëteit in mogelijke gassamenstellingen, is het inductief spuiten uiterst geschikt voor het verwerken van aan contaminatie gevoelige materialen (bv. supergeleiders), maar anderzijds ook voor de aanmaak van composietpoeders en -lagen via reactief spuiten [92BOU, 84YOS].

Plasmaspuiten van suspensies

Het plasmaspuiten van suspensies (*Suspension Plasma Spraying (SPS)*) is gebaseerd op de axiale injectie van poedersuspensies in een ICP toorts [97BOU, 97SCH]. Hierbij wordt voornamelijk de verwerking van fijne ($< 10\mu\text{m}$) en ultrafijne ($< 100\text{ nm}$) poeders beoogd. De atomisatie van de suspensie resulteert in uiterst kleine druppels ($\pm 20\ \mu\text{m}$ doormeter). Deze druppels worden onmiddellijk uitgedampt, waarna de gesuspenderde deeltjes smelten en tot deklagen of een gesferoïdiseerd poeder kunnen worden verwerkt. SPS laat eveneens toe om via het sol-gel procédé keramische poeders in-situ te produceren en neer te zetten. Andere voordelen zijn de verminderde oxidatie van metallische poeders, de mogelijkheid van reactief spuiten via reacties van het poeder met het suspensiemiddel en de verlaagde emissie van toxische poederdeeltjes.

Elektromagnetische poederdepositie (EPD)

Deze techniek maakt gebruik van de zogenaamde 'railgun' technologie, waarbij de toorts in essentie bestaat uit een soort holle rechthoekige 'spoorstaaf' die wordt omgeven door elektromagnetische systemen om een in de staaf geïnjecteerd gas (veelal Ar) te ioniseren en te versnellen. De geïnjecteerde poederdeeltjes worden dan door het versnellende plasma meegesleurd [97BAC]. Merk de grote gelijkenis met het detonatiespuiten op; een 'ontstoken' gas-poeder mengsel (inductieve ionisatie) wordt versneld, waarna de *railgun* opnieuw wordt geladen en het proces zich herhaalt. Dankzij de elektromagnetisch geïnduceerde versnelling kunnen echter uitgangssnelheden tot 4 km/s worden bekomen, daar waar de maximaal haalbare snelheid met detonatiespuiten slechts 1 km/s en met HVOF spuiten slechts 2 km/s bedraagt (tabel I.1). Dit betekent dat de bij het HVOF spuiten vermelde omzetting van kinetische naar thermische energie nog veel sterker zal optreden. Volgens de auteurs van de voormelde publicatie zouden hierdoor metallische deeltjes die vlak voor impact nog niet zijn gesmolten, toch voldoende thermische energie verwerven om tijdens impact alsnog te smelten. Omwille van dit verhoogde thermokinetische effect wordt bij de productie van deklagen een verbeterde diffusie bekomen, met een verbeterde hechting met metallische substraten en een superieure deklaagdichtheid tot gevolg.

APPENDIX II

Overzicht van de gemiddelde wrijvingscoëfficiënten en hun standaarddeviatie

II.a.1. Cr₂O₃ en Cr₂O₃-CaF₂ lagen bij kamertemperatuur

laag	Cr2O3		SEB11		SEB13		SPR16		SPR30	
#metingen	3		3		3		3		3	
moment	μ _{gem.}	S _d	μ _{gem.}	S _d	μ _{gem.}	S _d	μ _{gem.}	S _d	μ _{gem.}	S _d
40	0.352	0.018	0.288	0.019	0.288	0.026	0.267	0.033	0.251	0.033
80	0.363	0.017	0.298	0.021	0.296	0.024	0.289	0.027	0.258	0.032
120	0.365	0.022	0.304	0.022	0.300	0.020	0.296	0.023	0.264	0.033
160	0.369	0.022	0.307	0.023	0.303	0.019	0.305	0.020	0.268	0.033
200	0.370	0.026	0.309	0.024	0.307	0.021	0.311	0.018	0.272	0.032
250	0.370	0.031	0.312	0.025	0.306	0.021	0.315	0.018	0.276	0.031
300	0.368	0.032	0.315	0.026	0.311	0.016	0.317	0.014	0.280	0.031
350	0.366	0.031	0.312	0.023	0.310	0.017	0.319	0.013	0.283	0.030
400	0.366	0.030	0.317	0.025	0.310	0.017	0.322	0.013	0.287	0.031
500	0.364	0.033	0.315	0.024	0.314	0.016	0.325	0.011	0.293	0.029
600	0.363	0.032	0.316	0.023	0.315	0.014	0.326	0.013	0.301	0.028
700	0.359	0.035	0.317	0.023	0.317	0.013	0.329	0.011	0.309	0.026
800	0.358	0.037	0.318	0.022	0.316	0.013	0.332	0.011	0.317	0.027
900	0.357	0.038	0.320	0.021	0.318	0.012	0.335	0.011	0.323	0.029
1000	0.356	0.039	0.323	0.022	0.319	0.013	0.338	0.011	0.328	0.030
1500	0.355	0.048	0.333	0.032	0.322	0.013	0.345	0.013	0.360	0.055
2000	0.362	0.056	0.337	0.031	0.324	0.015	0.351	0.009	0.395	0.092
2500	0.364	0.054	0.343	0.031	0.330	0.015	0.357	0.011	0.407	0.075
3000	0.364	0.057	0.344	0.032	0.330	0.011	0.362	0.013	0.416	0.059
3500	0.373	0.054	0.348	0.031	0.332	0.012	0.370	0.016	0.417	0.051
4000	0.377	0.053	0.353	0.033	0.323	0.012	0.370	0.008	0.409	0.045
4500	0.379	0.051	0.364	0.026	0.327	0.011	0.375	0.011	0.405	0.036
5000	0.385	0.047	0.367	0.026	0.327	0.015	0.379	0.007	0.398	0.030
5500	0.384	0.051	0.373	0.025	0.330	0.011	0.382	0.009	0.390	0.025
6000	0.392	0.042	0.378	0.024	0.331	0.010	0.386	0.009	0.384	0.017
6500	0.397	0.038	0.380	0.018	0.333	0.009	0.389	0.007	0.382	0.013
7000	0.391	0.054	0.388	0.018	0.336	0.007	0.386	0.016	0.379	0.009
7500	0.401	0.046	0.393	0.019	0.337	0.008	0.391	0.013	0.381	0.008
8000	0.400	0.050	0.396	0.019	0.338	0.004	0.394	0.014	0.384	0.009
8500	0.400	0.053	0.397	0.023	0.337	0.006	0.400	0.006	0.389	0.015
9000	0.404	0.057	0.395	0.022	0.341	0.006	0.398	0.005	0.390	0.016
9500	0.402	0.060	0.394	0.021	0.344	0.003	0.400	0.005	0.394	0.021
10000	0.405	0.062	0.399	0.021	0.346	0.004	0.404	0.006	0.394	0.018

II.a.2. Cr_2O_3 en Cr_2O_3 - CaF_2 lagen bij 400°C

laag #metingen	Cr2O3 3		SEB11 3		SEB13 3		SPR16 3		SPR30 2	
	$\mu_{gem.}$	S_d	$\mu_{gem.}$	S_d	$\mu_{gem.}$	S_d	$\mu_{gem.}$	S_d	$\mu_{gem.}$	S_d
40	0.277	0.013	0.201	0.007	0.218	0.009	0.261	0.079	0.209	0.014
80	0.271	0.013	0.200	0.005	0.220	0.009	0.262	0.080	0.210	0.007
120	0.270	0.012	0.201	0.004	0.223	0.009	0.261	0.082	0.212	0.004
160	0.268	0.011	0.202	0.003	0.224	0.009	0.261	0.083	0.214	0.002
200	0.267	0.012	0.203	0.003	0.227	0.008	0.261	0.084	0.216	0.003
250	0.267	0.013	0.206	0.003	0.229	0.008	0.262	0.085	0.218	0.006
300	0.266	0.013	0.208	0.002	0.232	0.008	0.262	0.084	0.220	0.009
350	0.265	0.011	0.210	0.000	0.234	0.007	0.263	0.084	0.221	0.011
400	0.265	0.012	0.211	0.002	0.235	0.007	0.264	0.084	0.222	0.012
500	0.266	0.014	0.215	0.001	0.239	0.007	0.265	0.083	0.225	0.017
600	0.265	0.015	0.218	0.002	0.242	0.005	0.265	0.082	0.226	0.019
700	0.277	0.019	0.219	0.002	0.244	0.005	0.267	0.080	0.229	0.022
800	0.262	0.013	0.221	0.001	0.246	0.004	0.267	0.079	0.232	0.024
900	0.262	0.013	0.224	0.003	0.248	0.003	0.267	0.077	0.234	0.027
1000	0.263	0.015	0.225	0.003	0.249	0.003	0.266	0.074	0.237	0.028
1500	0.264	0.014	0.232	0.004	0.254	0.002	0.266	0.071	0.246	0.034
2000	0.265	0.013	0.234	0.006	0.256	0.002	0.265	0.069	0.254	0.036
2500	0.267	0.015	0.238	0.008	0.256	0.002	0.263	0.064	0.256	0.032
3000	0.267	0.009	0.238	0.007	0.257	0.002	0.261	0.059	0.257	0.028
3500	0.267	0.013	0.239	0.006	0.258	0.003	0.259	0.052	0.260	0.027
4000	0.269	0.011	0.238	0.003	0.262	0.002	0.256	0.046	0.261	0.022
4500	0.275	0.008	0.240	0.007	0.261	0.004	0.252	0.035	0.261	0.019
5000	0.276	0.009	0.239	0.006	0.262	0.002	0.248	0.025	0.263	0.021
5500	0.275	0.008	0.236	0.004	0.262	0.002	0.246	0.019	0.263	0.021
6000	0.277	0.008	0.240	0.006	0.262	0.003	0.244	0.012	0.262	0.019
6500	0.276	0.007	0.240	0.004	0.263	0.004	0.245	0.011	0.263	0.018
7000	0.277	0.005	0.242	0.008	0.262	0.004	0.247	0.008	0.264	0.017
7500	0.278	0.008	0.244	0.007	0.262	0.007	0.248	0.006	0.266	0.017
8000	0.276	0.006	0.244	0.011	0.263	0.005	0.250	0.005	0.266	0.015
8500	0.274	0.008	0.246	0.010	0.264	0.004	0.254	0.005	0.266	0.015
9000	0.273	0.009	0.244	0.010	0.264	0.007	0.252	0.007	0.269	0.021
9500	0.274	0.011	0.245	0.011	0.264	0.008	0.254	0.008	0.273	0.022
10000	0.274	0.008	0.242	0.010	0.263	0.010	0.254	0.006	0.271	0.016

II.b.1. Ni20Cr en Ni20Cr - smeermiddel lagen bij kamertemperatuur

laag	Ni20Cr		NB10		NB15a		NC10		NC15	
# metingen	3		3		3		3		3	
moment	$\mu_{gem.}$	S_d	$\mu_{gem.}$	S_d	$\mu_{gem.}$	S_d	$\mu_{gem.}$	S_d	$\mu_{gem.}$	S_d
40	0.551	0.041	0.558	0.006	0.594	0.029	0.497	0.042	0.557	0.027
80	0.520	0.035	0.546	0.008	0.534	0.040	0.464	0.024	0.524	0.036
120	0.510	0.034	0.542	0.009	0.528	0.028	0.454	0.018	0.501	0.024
160	0.508	0.036	0.538	0.009	0.517	0.029	0.446	0.016	0.498	0.026
200	0.505	0.033	0.537	0.006	0.497	0.058	0.441	0.016	0.490	0.034
250	0.507	0.035	0.532	0.014	0.512	0.028	0.438	0.015	0.487	0.033
300	0.504	0.035	0.529	0.009	0.513	0.022	0.437	0.013	0.487	0.029
350	0.501	0.036	0.530	0.008	0.501	0.035	0.435	0.016	0.485	0.031
400	0.499	0.038	0.528	0.010	0.493	0.045	0.432	0.018	0.482	0.035
500	0.498	0.038	0.527	0.008	0.489	0.046	0.426	0.014	0.482	0.032
600	0.497	0.039	0.527	0.010	0.483	0.053	0.428	0.018	0.481	0.031
700	0.496	0.044	0.524	0.013	0.491	0.038	0.422	0.015	0.480	0.035
800	0.497	0.039	0.527	0.009	0.485	0.045	0.420	0.014	0.479	0.032
900	0.493	0.043	0.524	0.015	0.483	0.045	0.417	0.011	0.479	0.031
1000	0.495	0.040	0.522	0.015	0.479	0.053	0.414	0.011	0.478	0.031
1500	0.494	0.040	0.522	0.010	0.476	0.051	0.411	0.014	0.474	0.028
2000	0.489	0.040	0.517	0.009	0.473	0.057	0.403	0.011	0.471	0.031
2500	0.484	0.046	0.514	0.009	0.475	0.053	0.399	0.015	0.471	0.030
3000	0.486	0.041	0.513	0.007	0.474	0.052	0.398	0.010	0.473	0.030
3500	0.485	0.043	0.515	0.010	0.474	0.054	0.398	0.015	0.474	0.029
4000	0.487	0.042	0.513	0.010	0.474	0.052	0.400	0.010	0.472	0.030
4500	0.484	0.046	0.509	0.014	0.472	0.056	0.399	0.014	0.473	0.034
5000	0.481	0.045	0.506	0.015	0.472	0.056	0.398	0.014	0.472	0.032
5500	0.482	0.042	0.505	0.019	0.474	0.057	0.400	0.013	0.471	0.033
6000	0.479	0.041	0.505	0.016	0.473	0.056	0.403	0.007	0.473	0.033
6500	0.475	0.047	0.505	0.015	0.473	0.056	0.405	0.008	0.476	0.032
7000	0.474	0.047	0.507	0.013	0.473	0.055	0.406	0.008	0.476	0.036
7500	0.475	0.048	0.504	0.015	0.474	0.053	0.408	0.008	0.477	0.036
8000	0.481	0.045	0.503	0.020	0.475	0.055	0.404	0.014	0.479	0.035
8500	0.478	0.045	0.502	0.018	0.475	0.055	0.407	0.010	0.478	0.037
9000	0.478	0.041	0.501	0.021	0.473	0.056	0.405	0.003	0.480	0.033
9500	0.482	0.042	0.503	0.020	0.475	0.057	0.411	0.010	0.480	0.035
10000	0.478	0.045	0.504	0.019	0.475	0.056	0.412	0.010	0.479	0.038

II.b.2. Ni20Cr en Ni20Cr - smeermiddel lagen bij 400°C

laag # metingen	Ni20Cr		NB10		NB15		NC10		NC15	
	3		3		3		3		3	
moment	$\mu_{gem.}$	S_d	$\mu_{gem.}$	S_d	$\mu_{gem.}$	S_d	$\mu_{gem.}$	S_d	$\mu_{gem.}$	S_d
40	0.581	0.012	0.402	0.007	0.409	0.011	0.410	0.055	0.548	0.037
80	0.480	0.034	0.394	0.024	0.348	0.006	0.344	0.025	0.430	0.054
120	0.379	0.018	0.376	0.009	0.327	0.013	0.318	0.019	0.390	0.040
160	0.369	0.006	0.379	0.006	0.318	0.014	0.300	0.006	0.352	0.003
200	0.372	0.007	0.380	0.002	0.313	0.014	0.280	0.010	0.334	0.020
250	0.373	0.005	0.382	0.003	0.307	0.011	0.267	0.010	0.318	0.027
300	0.376	0.007	0.385	0.011	0.299	0.012	0.262	0.010	0.307	0.031
350	0.375	0.004	0.392	0.006	0.288	0.008	0.259	0.008	0.301	0.032
400	0.378	0.004	0.392	0.008	0.281	0.016	0.252	0.009	0.297	0.033
500	0.374	0.008	0.395	0.012	0.277	0.013	0.250	0.007	0.291	0.032
600	0.376	0.009	0.398	0.017	0.282	0.013	0.250	0.005	0.286	0.024
700	0.380	0.008	0.405	0.013	0.281	0.010	0.252	0.007	0.276	0.015
800	0.384	0.008	0.409	0.012	0.274	0.008	0.252	0.006	0.269	0.011
900	0.385	0.008	0.408	0.013	0.274	0.009	0.253	0.002	0.271	0.012
1000	0.388	0.008	0.413	0.006	0.269	0.004	0.255	0.005	0.267	0.009
1500	0.404	0.010	0.416	0.026	0.271	0.002	0.252	0.003	0.263	0.008
2000	0.414	0.012	0.423	0.016	0.270	0.006	0.252	0.001	0.262	0.008
2500	0.420	0.011	0.421	0.015	0.268	0.002	0.250	0.003	0.261	0.006
3000	0.424	0.014	0.418	0.016	0.267	0.004	0.250	0.004	0.260	0.008
3500	0.430	0.012	0.414	0.021	0.268	0.003	0.249	0.007	0.262	0.008
4000	0.434	0.015	0.417	0.016	0.269	0.002	0.247	0.004	0.262	0.011
4500	0.435	0.013	0.416	0.016	0.272	0.001	0.248	0.009	0.265	0.012
5000	0.439	0.012	0.417	0.020	0.271	0.001	0.250	0.010	0.261	0.010
5500	0.435	0.009	0.416	0.021	0.274	0.007	0.252	0.012	0.263	0.009
6000	0.437	0.011	0.412	0.020	0.274	0.011	0.250	0.016	0.263	0.011
6500	0.440	0.009	0.411	0.023	0.273	0.005	0.249	0.013	0.263	0.009
7000	0.442	0.011	0.408	0.027	0.272	0.009	0.247	0.009	0.263	0.009
7500	0.445	0.010	0.412	0.020	0.273	0.008	0.247	0.011	0.264	0.011
8000	0.446	0.011	0.414	0.017	0.272	0.005	0.248	0.010	0.263	0.011
8500	0.447	0.009	0.412	0.023	0.273	0.005	0.246	0.009	0.267	0.010
9000	0.448	0.013	0.422	0.010	0.276	0.007	0.245	0.005	0.265	0.012
9500	0.448	0.011	0.423	0.007	0.278	0.007	0.245	0.004	0.266	0.013
10000	0.445	0.012	0.423	0.009	0.278	0.005	0.245	0.006	0.268	0.011

